

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Band 229, Heft 2

27. Oktober 1936

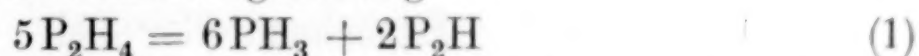
Über einige physikalische und chemische Eigenschaften des flüssigen Phosphorwasserstoffs

(Diphosphin P_2H_4)

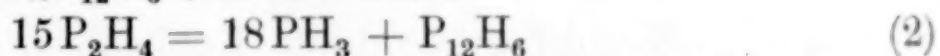
Von P. ROYEN und K. HILL¹⁾

Mit 5 Figuren im Text

Im Rahmen einer Untersuchung über die Existenz von Mono- und Dihalogenverbindungen des gasförmigen Phosphorwasserstoffs PH_3 und einer Arbeit, welche die Aufklärung der Konstitution des sogenannten festen Phosphorwasserstoffs zum Gegenstand hat, war es zunächst notwendig, die Eigenschaften des Diphosphins näher kennenzulernen. Diese Verbindung, die bei der Einwirkung von freiem Halogen auf PH_3 höchstwahrscheinlich als Zwischenprodukt auftritt und deren Zersetzung die Bildung des „festen Phosphorwasserstoffs“ bedingt, ist bisher nur mangelhaft untersucht worden. Von ihren physikalischen Konstanten sind nur der Siedepunkt und die Dichte bekannt. Die Formel P_2H_4 ist durch keine direkte Analyse, sondern nur an der Disproportionierung in „ $P_{12}H_6$ “ und PH_3 erhärtet worden. THENARD²⁾, GATTERMANN und HAUSKNECHT³⁾ stellten für diesen Vorgang die Reaktionsgleichung



auf, die im Hinblick auf die von SCHENCK⁴⁾ kryoskopisch in geschmolzenem Phosphor bestimmte Molekulargröße des „festen Phosphorwasserstoffs“ zu „ $P_{12}H_6$ “, in der Form



geschrieben werden müßte. Sie fanden das durch die Gleichung (1) geforderte Zahlenverhältnis exakt erfüllt und erblickten darin den Beweis für die Richtigkeit der Formel P_2H_4 . Die Feststellung des Molekulargewichts durch GATTERMANN und HAUSKNECHT (l. c.) nach

¹⁾ Dissertation der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Frankfurt a. M.

²⁾ P. THENARD, Ann. chim. phys. (3), 14 (1845), 5; Lieb. Ann. 55 (1845), 27.

³⁾ L. GATTERMANN u. W. HAUSKNECHT, Ber. 23 (1890), 1179.

⁴⁾ R. SCHENCK u. E. BUCK, Ber. 37 (1904), 915.

der Methode von VIKTOR MEYER führte statt zu dem theoretisch zu erwartenden Molekulargewicht von 66,11, zu den bedeutend höheren Werten 74,44, 74,83 und 77,00, ohne daß eine Erklärung für diese Abweichung gegeben wurde. Diese wesentlich zu hohen Werte könnten dazu verleiten, die Existenz höherer Phosphorhydride, wie

P_3H_5 , P_4H_6 und dergleichen $\left(P_3H_5 = \begin{array}{c} H \\ | \\ H \end{array} > P - \overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{P}} - P < \begin{array}{c} H \\ | \\ H \end{array} \right)$ in Analogie zu den Germanen und Silanen anzunehmen. Doch sorgfältigste und systematische fraktionierte Destillationen ergaben mit Sicherheit die Abwesenheit höherer Homologen des P_2H_4 . Eine erneute exakte Molekulargewichtsbestimmung an sorgfältig gereinigtem Material war daher notwendig, um die Molekulargröße und damit die Formel P_2H_4 endgültig sicher zu stellen, was auch in vollem Umfang gelang.

Mit dem so als Diphosphin eindeutig definierten Ausgangskörper wurde dann erneut der von GATTERMANN und HAUSKNECHT bestätigte, anfangs von THENARD aufgestellte, Vorgang der Gleichung (1) bearbeitet. Das Resultat ergibt eine wesentlich andere Deutung der Reaktion und bestätigt durchaus die Vorstellungen, die ROYEN¹⁾ über die Konstitution des „festen Phosphorwasserstoffs“ entwickelt (vgl. die folgenden Mitteilungen). Weiterhin wurden der Schmelzpunkt und der Verlauf der Dampfdruckkurve bestimmt, und aus der aufgestellten Dampfdruckformel die molekulare Verdampfungswärme berechnet. Die Frage der Existenz eines Chlorhydrats, in Analogie zu dem beständigen Hydrazinchlorhydrat, wurde in negativem Sinne entschieden.

Experimenteller Teil

Zur Ausführung der Versuche wurde die in Fig. 1 schematisch abgebildete Apparatur verwendet, die gestattete, sowohl im Hochvakuum, als auch im Wasserstoffstrom zu arbeiten. Der benutzte Elektrolytwasserstoff wurde durch Kohlefallen, die auf -180°C gekühlt waren, geleitet und durch einen Platinasbestkontakt von Sauerstoff befreit. Der 3 Liter-Rundkolben K_1 war mit einem Gummistopfen versehen, durch dessen vier Bohrungen ein Wasserstoffeinleitungsrohr, ein Tropftrichter für Kalilauge, ein Ableitungsrohr mit kleinem Rückflußkühler und ein Thermometer geführt wurden. Mit dem Ableitungsrohr waren verbunden, die bei laufendem Ver-

¹⁾ Vortrag auf der Tagung der Südwestdeutschen Chemiedozenten. Gießen 1935. Ref. Z. angew. Chemie 48 (1935), 405.

such eiskühlte Falle *W* und die mit KOH beschickten Trockenröhren; daran schlossen sich vier Gasfallen, die zur fraktionierten Aufnahme der kondensierbaren Reaktionsprodukte bestimmt waren. Die folgenden *U*-Fallen waren zum Fraktionieren bestimmt. An sämtlichen Fallen waren zur Kontrolle des Fraktionierens verkürzte Manometer angebracht. Für die Reinheit des in den anschließenden Apparaten untersuchten Materials garantierten die stets kurz vor Ausführung und direkt nach Beendigung des Versuchs genommenen 0^o-Tensionen.

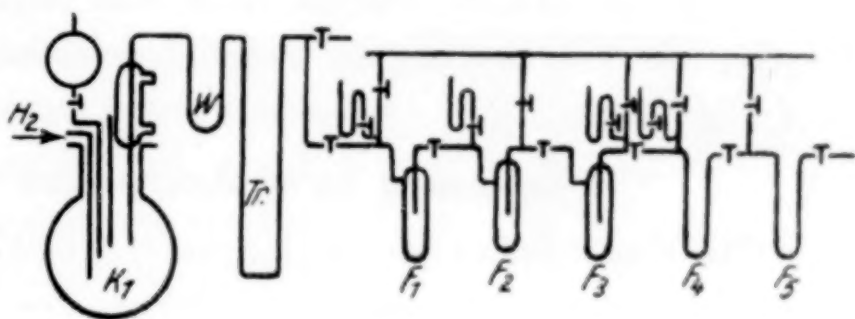


Fig. 1

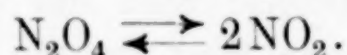
Die Phosphine wurden im Kolben *K*₁ aus farblosem, mehrmals in überhitztem Wasserdampf destilliertem Phosphor¹⁾ und starker Kalilauge unter Erwärmen auf + 60^o C bei verhältnismäßig hoher Strömungsgeschwindigkeit des zur Wegführung der gasförmigen Produkte benutzten Wasserstoffs dargestellt. Die bei dieser Temperatur auftretende stärkere Bildung fester Hydride wurde weitestgehend wettgemacht durch die bedeutend höhere Umsetzungsgeschwindigkeit des Phosphors. Die hohe Reaktionstemperatur bedingte auch den starken Wassergehalt der weggeführten Gase. Der größte Teil wurde allerdings durch den Rückflußkühler und die eiskühlte Falle *W* kondensiert; aber der nach der Trocknung mit fester KOH zurückbleibende Rest konnte nur durch Fraktionieren bei möglichst tiefen Temperaturen beseitigt werden. Die in den Fallen *F*₁, *F*₂, *F*₃, *F*₄, bei – 90^o, – 100^o, – 180^o, – 180^o, kondensierten Anteile der Reaktionsprodukte waren in *F*₁ + *F*₂ hauptsächlich Diphosphin und in *F*₃ + *F*₄ Phosphin. Im Temperaturbereich – 70^o bis – 100^o C wurde der Inhalt von *F*₁ + *F*₂ sorgfältigst fraktioniert. Hierbei blieben die letzten Spuren Wasser zurück. Die bei – 75^o C erhaltenen Fraktionen wurden zur Ausführung der Messungen benutzt. Man ging dabei so vor, daß man bei – 50^o schnell überdestillierte und den Vorlauf verwarf, um auch Spuren PH₃ auszuschalten, die sich eventuell gebildet haben konnten. [Die Hydrolyse des Calciumphosphids, die nach den Angaben von THENARD und GATTERMANN (l. c.) bessere Ausbeuten liefern soll, wovon man sich aber nicht überzeugen konnte, wurde mit Absicht vermieden, weil

¹⁾ E. NOELTING u. W. FEUERSTEIN, Ber. **33** (1900), 2684.

die technischen Calciumphosphide mit Silicium und Arsen verunreinigt sind. Das System Ca-P ist übrigens bis heute nicht genügend untersucht, um die Frage entscheiden zu können, ob bei der Hydrolyse der einheitlichen Verbindung Ca_3P_2 die beiden homologen Glieder PH_3 und P_2H_4 entstehen, oder ob die Beimengung an P_2H_4 , die aus allen bis jetzt dargestellten Ca-Phosphiden bei der Hydrolyse sich bildet, einem zweiten Phosphid Ca_2P_2 ihre Entstehung verdankt. Das Problem ähnelt formal dem der Hydrolyse des Mg_2Si bzw. Mg_2Ge , wo die homologen Reihen sich tatsächlich von einer Verbindung ableiten.]

1. Bestimmung des Molekulargewichts von Diphosphin

Für eine exakte Molekulargewichtsbestimmung kam wegen der merkbaren Zersetzungsgeschwindigkeit des Diphosphins weder eine ebullioskopische oder kryoskopische, noch die Methode von VICTOR MEYER in Frage. Letztere setzt ein Verdampfen des Diphosphins bei seinem Siedepunkt ($+56^\circ\text{C}$?) voraus, bei dem nach der jetzigen Kenntnis der Eigenschaften des Hydrids bestimmt mit Zersetzung zu rechnen ist. Deshalb wurde eine Arbeitsweise gewählt, die nur auf der Druck- und Volumenmessung einer bestimmten Einwaage bei Zimmertemperatur beruht. Da GATTERMANN und HAUSKNECHT nach der Methode von VICTOR MEYER (l. c.) zu hohe Werte fanden, konnte dies entweder auf das Vorhandensein höherer Homologen zurückgeführt werden, oder auf eine ziemlich beträchtliche Assoziation der P_2H_4 -Moleküle etwa analog dem Gleichgewicht



Um mit Bestimmtheit zwischen der Anwesenheit höherer Homologen und einer Assoziation zu entscheiden, mußte die Druck-Volumenmessung für ein und dieselbe Einwaage unter Variation des Volumens und damit des Druckes vorgenommen werden. Trägt man dann die jeweils aus einem Wertepaar durch Auflösen der Zustandsgleichung nach M berechneten Molekulargewichte als Funktion vom Druck auf¹⁾ und extrapoliert auf den Druck $p = 0$, so erhält man im Sinne des Prinzips von LE CHATELIER, nach dem eine Druckverminderung eine Verringerung des Assoziationsgrades nach sich zieht, das wahre Molekulargewicht. Außerdem ist damit die Messung auf den idealen Gaszustand reduziert und dürfte im Falle der Gegenwart von Homologen keinesfalls auf den theoretischen Wert für P_2H_4 von 66,11 führen. Zur Messung wurde eine nach Beendigung

¹⁾ Vgl. A. MAGNUS, Lehrbuch der Thermodynamik.

des Versuchs durch Zurückkondensieren in v_1 und Wägung bestimmte Menge Diphosphin in einer dem Volumen nach bekannten Apparatur (Fig. 2) auf die Volumina v_2 , v_3 , v_4 , ausgedehnt und aus den gefundenen p -Werten das Molekulargewicht berechnet. In diesem Falle wurde das Hydrid durch vielfache Kondensation gewonnen (bei -60°C), was natürlich starke Verluste an P_2H_4 bedingt, aber die Abwesenheit von PH_3 (Siedepunkt -90°C) garantiert. Gleichzeitig mußten sich eventuell vorhandene höhere Homologe bei der hierzu genügend geringen Kondensationstemperatur anreichern, denn der Dampfdruck des P_2H_4 beträgt hier, wie aus den folgenden Messungen hervorgeht, nur 1 mm und wäre also für Homo-

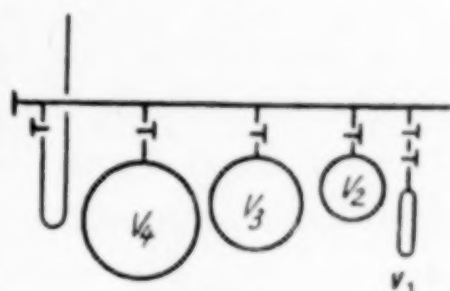


Fig. 2

loge noch kleiner. Die Arbeitsweise erlaubt gleichzeitig ein solch rasches Arbeiten, daß die stets eintretende Zersetzung des Diphosphins noch keine meßbare Größe erreicht. Im Gegensatz zu GATTERMANN und HAUSKNECHT findet man nicht zu hohe Werte, sondern oft etwas zu niedrige, was sich auch ganz natürlich auf die gegen Ende des Versuchs eintretende Zersetzung zurückführen läßt. Die gefundenen Werte und die Extrapolation sind in Tabelle 1 und Fig. 3

Tabelle 1

V in cm^3	P in mm	M
258,5	45,3	67,05
657,0	18,2	66,3
1111,9	10,7	66,15

Einwaage: 43,4 mg

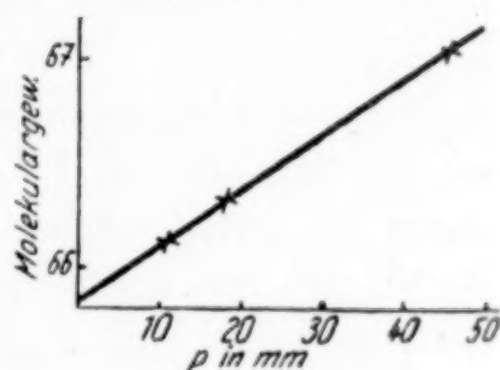
Kontrolle: 0° -Tension 79 mm

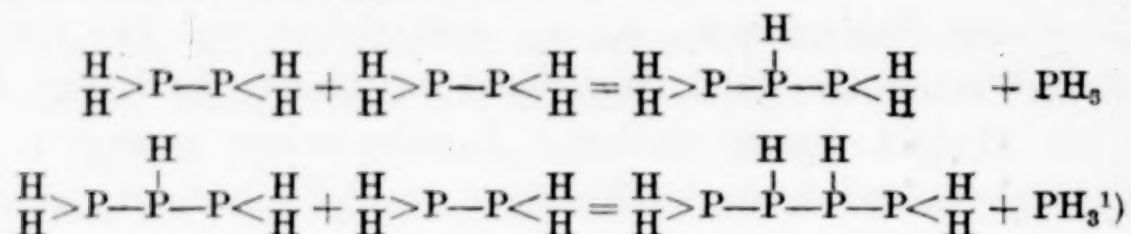
Fig. 3

wiedergegeben. Sie beweisen, daß weder eine wesentliche Assoziation, noch Beimengungen höherer Homologen vorhanden sind. Die Formel P_2H_4 dürfte damit bewiesen sein. Die Werte von GATTERMANN und HAUSKNECHT (l. c.) sind somit auf einen systematischen Fehler oder möglicherweise auf Beimengungen von AsH_3 zurückzuführen.

2. Über die Existenz höherer Homologen

Die Molekulargewichtsmethode hatte bei frischen Präparaten auch in den höher siedenden Fraktionen keinerlei Anzeichen für die Gegenwart höherer Homologen gegeben. Da aber im Verlauf der Zersetzung des flüssigen Phosphorwasserstoffs PH_3 auftritt, bestand die Möglichkeit, daß der Zerfall der P_2H_4 -Molekel sich so abspielt,

daß durch einen Kondensationsvorgang intermediär die Homologen entstehen im Sinne folgenden Schemas:



Diese Homologen, die naturgemäß noch unbeständiger sind als P_2H_4 (ebenso wie höhere Germane und Silane auch unbeständiger werden), könnten dann durch ihren Zerfall unter weiterer PH_3 -Abgabe das eigentliche Ausgangsprodukt für den Phosphorwasserstoff P_{12}H_6 werden. Bei den weiteren Untersuchungen wurde nun festgestellt, daß die Beschaffenheit und die Vorbehandlung und Reinigung der verwendeten Glasgefäße wesentlich die Zerfallsgeschwindigkeit, oder besser die Disproportionierungsgeschwindigkeit des P_2H_4 beeinflusste. Mit sauren Agentien gereinigte Gefäße bewirkten einen stärkeren und schneller einsetzenden Zerfall, als vorher mit Alkalien (NH_3) gespülte. Bei Erhöhung der Temperatur verfärbten sich unter Gasentwicklung die zuerst wasserhellen P_2H_4 -Tropfen zu gelblichen, homogenen Flüssigkeiten. In dieser Phase der Reaktion wurde versucht, durch schnelles Abdestillieren in eine dem Reaktionsraum angeschlossene, auf -180°C gekühlte Falle, die noch irgendwie flüchtigen Bestandteile abzutrennen. Das Destillat erwies sich aber immer als ein Gemisch von PH_3 und nicht umgesetztem P_2H_4 . Der Rückstand im ursprünglichen Reaktionsraum ist eine glasige, zähgelbe Masse, die, wie im nächsten Abschnitt gezeigt werden soll, der Zusammensetzung P_2H (P_{12}H_6) sehr nahe kommt. Der ganze Reaktionsverlauf zwingt zu der Annahme, daß, falls wirklich intermediär höhere Homologen sich bilden, deren Zerfallsgeschwindigkeit eine solch hohe im Vergleich zu der des P_2H_4 ist, daß wohl kaum je damit zu rechnen ist, sie zu isolieren. Ihre auch noch so sehr kurzlebige Existenz wird durch eine andere, im nächsten Abschnitt gegebene, wesentlich einfachere Deutung des P_2H_4 -Zerfallsmechanismus sehr unwahrscheinlich gemacht. Dieser Verlauf der Disproportionierung des P_2H_4 schließt auch die Möglichkeit aus, bei der Reaktion des Calciumphosphids mit Wasser oder des farblosen Phosphors mit Kalilauge höhere Homologen zu erhalten. Die schon oben angeführten bei Beginn des Zerfalls auftretenden gelben Flüssigkeiten, die ohne Zweifel Lösungen der festen gelben Endprodukte in noch vorhan-

¹⁾ Es wäre natürlich auch Kondensation mit verzweigter Kette möglich.

denem flüssigem P_2H_4 sind, erhielt man ebenfalls, wenn sogenannter fester gelber Phosphorwasserstoff, der auch auf irgendeinem der von früheren Autoren angegebenen Wege hergestellt sein konnte, in flüssigem Hydrid gelöst wurde. Nur waren die Zerfallserscheinungen noch heftiger als bei den durch autokatalytischen Zerfall unter Ausschluß der Luft aus P_2H_4 erhaltenen Produkten. Der bedeutend heftigere Zerfall ist auf den Gehalt an phosphoriger Säure der mit dem Luftsauerstoff in Berührung gekommenen „ $P_{12}H_6$ “-Präparate und die schon erwähnte Säureempfindlichkeit des Diphosphins zurückzuführen. Zu erwähnen wäre hier noch, daß der Zerfall des Diphosphinmoleküls in der Dampfphase offensichtlich wesentlich langsamer erfolgt. Doch überziehen sich die Wände eines mit P_2H_4 gefüllten Gefäßes nach einigen Stunden mit einer Schicht der festen Produkte. Inwieweit dabei die Belichtung eine Rolle spielt, ist noch nicht geklärt. Vorsichtshalber wurden sämtliche hier angeführten Messungen bei schwacher künstlicher Beleuchtung ausgeführt, und die aufzubewahrenden Präparate vor Tageslicht geschützt.

3. Die Messung des Verlaufs der Dampfdruckkurve

Die Messung der Dampfdruckkurve war erforderlich, um ihren Verlauf nicht nur zu kennen, sondern um in einem Temperaturgebiet fraktionieren zu können, in dem mit der Existenz von Monohalogenderivaten der Phosphine gerechnet werden mußte (vgl. folgende Arbeit). Der Selbstzerfall des Diphosphins setzte auch der Messung des Dampfdrucks erhebliche Schwierigkeiten entgegen. Als unmöglich erwies sich bald, den Verlauf der Kurve in einem Arbeitsgang aufzunehmen. Zu jeder einzelnen Messung des Drucks bei einer bestimmten Temperatur mußte eine direkt in das Meßgefäß destillierte Fraktion verwendet werden. Außerdem konnte jedes Gefäß und Manometer nur ein einziges Mal zur Messung benutzt werden, da am Quecksilbermeniskus auch bei reinstem im Hochvakuum destillierten Quecksilber alsbald Abscheidung von festen Produkten auftrat. Auf Grund eines reichlichen Versuchsmaterials ergaben sich nun die in Tabelle 2 und Fig. 4 aufgezeichneten Werte für den Verlauf der Kurve. Über $0^\circ C$ werden die Werte unzuverlässig und deshalb dürfte der von GATTERMANN angegebene Siedepunkt bei $56^\circ C$ wohl die Zersetzungstemperatur sein. Er gibt zwar an, daß die Substanz auf dem Wasserbad bei einer Temperatur, die wenig über dem Siedepunkt liegt, im Wasserstoffstrom restlos übergeht, das Kondensat aber erheblich Gas entwickelt, d. h. die Zersetzungsreaktion beginnt

Tabelle 2

Dampfdruckkurve des P_2H_4

t ($^{\circ}C$)	p (mm)	t ($^{\circ}C$)	p (mm)	t ($^{\circ}C$)	p (mm)
-70	1	-40,2	6,5	-10,0	42,3
-64	1,6	-30,2	12,4	- 8,0	48,3
-56	2,8	-24,4	18,0	0,0	78,0
-49	4,2	-20,2	23,3	+10,8	145,3

Aus

$$\frac{\log p_2 - \log p_1}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = \frac{\lambda}{4,571}$$

$$\text{berechnet: } \begin{array}{ll} + 20,0 & 276,5 \\ + 30,0 & 438,3 \end{array}$$

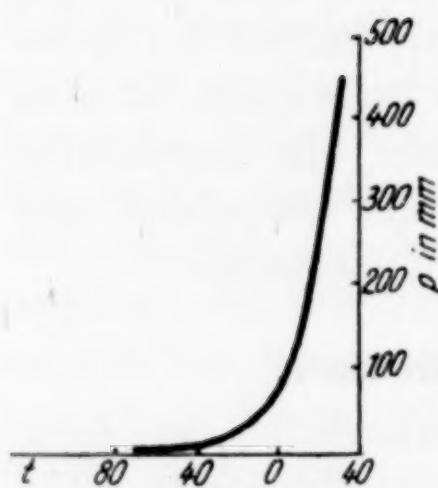


Fig. 4

schon während des Siedens. Zu den Angaben GATTERMANN's ist aber zu bemerken, daß er seine Präparate überhaupt nicht getrocknet hat. Bei den Versuchen zu vorliegender Arbeit wurde aber festgestellt, daß das Diphosphin äußerst schwer von den letzten Spuren Wasser zu befreien ist. (Bei den höher siedenden Fraktionen, besonders während der Suche nach höheren Homologen wurde als Rückstand immer, trotz der

vorausgegangenen sorgfältigsten Destillationen, Wasser in nicht unbeträchtlichen Mengen festgestellt.) Deshalb ist anzunehmen, daß der Siedepunkt mit $+56^{\circ}C$ wesentlich zu hoch angegeben ist und als Siedepunkt eines bei dieser Temperatur siedenden Gemisches von Diphosphin und Wasser anzusprechen ist. Aus der CLAUSIUS-CLAPEYRON'schen Gleichung erhält man

$$- \text{const} = - \log p + \frac{\lambda}{4,571} \cdot \frac{1}{T}$$

Mit den Wertepaaren

$$p_1 = 18 \text{ mm}, \quad T_1 = 248,8^{\circ}$$

$$p_2 = 48,3 \text{ mm}, \quad T_2 = 265,2^{\circ}$$

ergibt sich nun als Mittelwert für die molekulare Verdampfungswärme des Diphosphins $= 7890 \text{ cal}$. Hiermit gelingt es nun durch sinngemäßes Einsetzen in die integrierte CLAUSIUS-CLAPEYRON'sche Gleichung den Siedepunkt und die 0° -Tension annähernd zu berechnen. Als Siedepunkt des Diphosphins ergibt sich $+51,7^{\circ}C$, also ein wesentlich niedrigerer Wert als ihn GATTERMANN angibt;

$p_{273,2}$ beträgt 75 mm (gefunden 78 mm). Die aus den extrapolierten Werten berechnete Troutonkonstante ist 24,2 und läßt auf eine gewisse Assoziation der P_2H_4 -Moleküle schließen.

4. Bestimmung des Schmelzpunktes

Der Schmelzpunkt wurde mit der von Stock¹⁾ angegebenen Apparatur genommen. Auch hier wurde ein einwandfreies Präparat (0° -Tension = 78 mm) möglichst schnell in die Spezialapparatur kondensiert. Die Temperatur wurde mit einem Pentanthermometer, das genauestens mit Hilfe eines SO_2 -Dampfdruckthermometers geeicht war, gemessen. Als Kühlflüssigkeit wurde in einem durchsichtigen Dewargefäß, das gleichzeitig die Beobachtung des Schmelzvorganges gestattete, Petroläther (Pentan) benutzt, und für guten Temperatúrausgleich sorgte ein Rührwerk. Wie Tabelle 3 zeigt, liegen die Werte ausgezeichnet nahe beieinander. Auch die 0° -Tensionen, die zur Kontrolle nach Beendigung der Versuche genommen wurden, zeigten keine Zersetzung des P_2H_4 an. Der Schmelzpunkt liegt also bei $-99^\circ C$. Im Vergleich mit dem Schmelzpunkt des Hydrazins (+ 1,4) liegt er allerdings äußerst niedrig, was aber wohl auf den verschiedenen Assoziationen der beiden Molekelarten beruhen dürfte.

Tabelle 3

	A in $^\circ$	0° -Tension in mm		A in $^\circ$	0° -Tension in mm
1	-99	78,5	3	-98,7	79
2	-99,5	79	4	-98,7	79

5. Über die Existenz eines Chlorhydrates

Zur Frage der Existenz eines Chlorhydrats des Diphosphins ließe sich aus Analogie zu dem Hydrazinchlorhydrat auch ein solches annehmen. Bei der hier gewählten Versuchsanordnung müßte sich seine Existenz aus dem Vorhandensein eines wesentlich höheren Schmelzpunktes als der des Diphosphins und aus dem flacheren Verlauf seiner Dampfdruckkurve ergeben. Die experimentelle Untersuchung lehrte, daß schon im festen Zustand P_2H_4 mit Chlorwasserstoff unter Zerfall des ersteren reagiert. Zur Untersuchung wurde reinstes Diphosphin und Chlorwasserstoff bei der Temperatur der flüssigen Luft aufeinander kondensiert. In einem Temperaturbad

¹⁾ A. Stock, Ber. 50 (1917), 156.

von -140°C ansteigend wurde nun das Verhalten des gemischten weißen Kondensats beobachtet (durchsichtiges Dewargefäß). Bei -125°C , also weit unter dem Schmelzpunkt des Diphosphins, zeigte sich schon deutlich Gelbfärbung, wenn auch erst bei Erreichung der Schmelztemperatur lebhafte Zersetzung des P_2H_4 eintrat. Es dürfte somit unmöglich sein $\text{P}_2\text{H}_4 \cdot \text{HCl}$ zu synthetisieren. Bringt man die beiden Komponenten gasförmig oder flüssig zusammen, so tritt momentan der schon von THENARD beobachtete Zerfall in PH_3 und P_{12}H_6 ein. Eine Reaktion der bei der Temperatur unter -125°C fest aufeinander kondensierten Komponenten dürfte ohne röntgenographische Untersuchung nicht festgestellt werden können und dürfte wohl auch bei der Trägheit der Moleküle in diesem Temperaturgebiet wohl kaum anzunehmen sein. Die Existenz eines Chlorhydrats des Diphosphins wäre demnach zu verneinen.

6. Der Zerfall des Diphosphins

(Die Gleichung von THENARD, GATTERMANN und HAUSKNECHT)

THENARD hat in einer 1845 erschienenen Arbeit die Frage der Existenz verschiedener Phosphorwasserstoffe dahin geklärt, daß er aus dem Gemisch der beiden Phosphine durch Kühlung mit Eis-Kochsalzmischung den flüssigen Phosphorwasserstoff abschied. Er erkannte, daß dieser für die Selbstentzündlichkeit des gewöhnlichen Phosphorwasserstoffs verantwortlich zu machen ist. (Ganz scharf getrockneter, reinster PH_3 entzündet sich, wie übereinstimmend mit späteren Literaturangaben festgestellt wurde, stets bei Zutritt von Luft.) Weiterhin stellte er fest, daß die Zersetzung des flüssigen Phosphorwasserstoffs den sogenannten festen Phosphorwasserstoff liefert. Eine ältere Untersuchung von LE VERRIER¹⁾ hatte auf Grund ähnlicher Feststellungen für den flüssigen Phosphorwasserstoff die Formel PH ergeben. Den Beweis für die Formeln P_2H_4 und P_2H (P_{12}H_6 nach SCHENCK und BUCK) lieferte THENARD so, daß er eine bestimmte Menge P_2H_4 über Hg in einem abgeschlossenen Rohr sich langsam zersetzen ließ und die gebildete Menge PH_3 und P_2H bestimmte. Aus einer großen Meßreihe bekam er im Mittel folgendes Zahlenverhältnis:

$$100 \text{ Teile } \text{P}_2\text{H}_4 = 38,30 \text{ Teile } \text{P}_2\text{H} \text{ und } 61,8 \text{ Teile } \text{PH}_3.$$

¹⁾ LE VERRIER, Lieb. Ann. 18 (1836), 333.

GATTERMANN und HAUSKNECHT (l. c.) wiederholten die Messung mit dem Resultat:

$$100 \text{ Teile } P_2H_4 = 38,33 \text{ Teile } P_2H \text{ und } 61,28 \text{ Teile } PH_3.$$

Theoretisch errechnet sich folgendes Zahlenverhältnis:

$$100 \text{ Teile } P_2H_4 = 38,19 \text{ Teile } P_2H \text{ und } 61,81 \text{ Teile } PH_3.$$

Die Zahlen der beiden Arbeiten stimmen außerordentlich gut für das theoretisch geforderte Zahlenverhältnis, so daß die Formel des festen Phosphorwasserstoffs als gesichert angesehen werden konnte, wenn man sich überhaupt entschloß das P_2H als einheitliche chemische Verbindung anzusehen. Eine direkte P- und H-Bestimmung des festen Phosphorwasserstoffs wurde erst von R. SCHENCK¹⁾ und in außerordentlich exakter Weise von A. STOCK²⁾ durchgeführt. Er erhitzte in geschlossenem Rohr „ $P_{12}H_6$ “ und leitete den bei der Erhitzung entstehenden PH_3 und den verdampfenden Phosphor über eine schwach rotglühende Cu-Spirale, die den gesamten Phosphor adsorbierte, und bestimmte dann diesen und den durch direkte thermische Zersetzung aus dem festen Produkt erhaltenen Wasserstoff gasvolumetrisch, dessen Reinheit mit der Explosionsmethode kontrolliert wurde. Für die Zusammensetzung $P_{12}H_6$ ergibt sich theoretisch $P = 98,41\%$ und $H = 1,59\%$. Gefunden wurden von SCHENCK und STOCK

P in %	H in %	Summenformel	Autorw
98,10	1,30	$P_{12}H_{4,9}$	SCHENCK
—	1,53	—	SCHENCK
98,11	1,69	$P_{12}H_{6,4}$	STOCK
98,5	1,44	$P_{12}H_{5,45}$	STOCK
98,2	1,66	$P_{12}H_{6,26}$	STOCK
98,35	1,544	$P_{12}H_{5,83}$	STOCK
98,41	1,59	$P_{12}H_6$	berechnet

Außerdem hat ROYEN mit einer anderen Methode durch direkte Zersetzung und volumetrische Bestimmung von PH_3 und H folgende Resultate erhalten:

$$H = 1,36\%; \quad 1,53\%; \quad 1,61\%.$$

Wohl von der Voraussetzung ausgehend, daß es sich um eine Verbindung mit einfachen stöchiometrischen Verhältnissen handelt, haben THENARD sowohl als auch später STOCK aus ihren Analysen

¹⁾ R. SCHENCK, Ber. **36** (1903), 991 und Ber. **36** (1903), 4202.

²⁾ A. STOCK, Ber. **42** (1909), 2849.

das Mittel genommen, welches mit 1,62% recht gut auf die Formel $P_{12}H_6$ paßt.

Inzwischen wurde von ROYEN (l. c.) die Auffassung entwickelt, daß der sogenannte feste Phosphorwasserstoff eine Adsorption von PH_3 an einer amorphen, gelben Modifikation des Phosphors ist, die sich z. B. beim Belichten von Phosphor-Schwefelkohlenstofflösungen bilden. Wie weiter unten noch eingehender erörtert werden soll, spielt sich dann die Zersetzung des flüssigen Phosphorwasserstoffs so ab, daß zunächst aus



entstehen und daß ein Teil des Phosphorwasserstoffs, etwa 18% vom Gewicht des „ $P_{12}H_6$ “ von dem sich amorph abscheidenden Phosphor festgehalten wird. Es entfallen dann auf 10 Atome Phosphor etwa 2 Moleküle PH_3 . Es war von vornherein zu erwarten, daß die Abscheidungsform des Phosphors eine etwas schwankende Adsorptionsfähigkeit bedingt und so wurden die Versuche von THENARD und GATTERMANN unter extrem verschiedenen Oberflächenbedingungen wiederholt. (Stock beobachtete bei der von ihm entwickelten Darstellungsmethode des festen Phosphorwasserstoffs, daß sich auch orangerote Partien abscheiden, die die Zusammensetzung P_9H_2 haben.) Es wurde deshalb der Verlauf der Reaktion einmal nur im Gaszustand untersucht und ein zweites Mal im flüssigen Zustand, wobei die oben beschriebene glasige Form des „festen Phosphorwasserstoffs“ auftrat. Es zeigte sich, wie zu erwarten war, daß die Umsetzung des Gases durch die damit verbundene außerordentlich feine Abscheidung des P auf der großen Oberfläche der Glaswand eine viel stärkere Adsorption bedingt, als die aus dem flüssigen Zustand erhaltene Form. (Die Größenordnung bleibt aber in beiden Fällen gleich.)

Im einzelnen wurde wie folgt vorgegangen. Die für die Molekulargewichtsbestimmungen verwendeten Mengen P_2H_4 wurden in den Raum v_1 (Fig. 2) zurückkondensiert und bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. In nicht allzulangen Zeitabständen wurde durch entsprechende Bedienung der Apparatur der Druck in dem Volumen $v_1 + v_2$ überprüft und direkt nach der Ablesung nach v_1 zurückkondensiert. Dieser Raum von 127 cm³ ist genügend groß, um die Einwaage (0,0434 g) im Gaszustand aufzunehmen, da aus der Dampfdruckkurve für die Zimmertemperatur ein Druck von etwa 180 mm resultiert. Nach 3stündigem Stehen war die Glaswand

von v_1 mit einer dünnen hellgelben Schicht von „ $P_{12}H_6$ “ überzogen, und der Druck blieb konstant, d. h. nach weiteren 24 Stunden blieb der Wert unverändert. Der Druck im Raum v_1 betrug zu Anfang (vgl. Abschnitt über die Molekulargewichtsbestimmung)

$$p_{P_2H_4} = 45,3 \text{ mm}, \quad T = 292,3^\circ$$

und nach der Umsetzung war der PH_3 -Druck

$$p_{PH_3} = 53,6 \text{ mm}, \quad T = 292,6^\circ.$$

Nach der Vermessung dieses Druckes wurde das überstehende Gas in einem anderen Teil des an die Molekulargewichtsapparatur angeschlossenen Fallensystems kondensiert, wo es sich als dampfdruckreines Phosphin erwies, das frei von jeder Spur Wasserstoff war, wie es sowohl Gleichung (1) als auch Gleichung (3) verlangen. Nach der Gleichung von THENARD und GATTERMANN (Gleichung (1)) müßte er aber, da aus 5 Molen P_2H_4 6 Mole PH_3 entstehen, theoretisch 54,3 mm betragen. Aus diesen Daten berechnet sich für die atomare Zusammensetzung des festen gelben Körpers folgendes Verhältnis:

Einwaage P_2H_4	$m = 0,0434 \text{ g}$
PH_3 in der Gasphase	$= \frac{p \cdot v \cdot M}{R \cdot T}$
nach der Zersetzung	$= \frac{0,0705 \cdot 0,2590 \cdot 34,063}{0,082 \cdot 292,6}$
	$= 25,9 \text{ mg}$
Somit „gelber Körper“	$= 17,5 \text{ mg}$

Nach Gleichung (3) entsteht aber insgesamt PH_3

$$\begin{aligned}
 &= \frac{\text{Einwaage} \cdot 4 \text{ Mol.-Gew. } PH_3}{3 \text{ Mol.-Gew. } P_2H_4} \\
 &= \frac{0,0434 \cdot 136,25}{198,33} \\
 &= 29,8 \text{ mg } PH_3.
 \end{aligned}$$

Somit enthält also der Wandbeschlag 3,9 mg, der Formel $P_{12}H_6$ entsprechend „zuviel PH_3 “. Daraus ergibt sich folgendes: die 17,5 mg Wandbeschlag bestehen aus 98,1% P und 1,9% H. Das ergibt ein atomares Verhältnis von

$$P : H = 0,55 : 0,33,$$

was einer Bruttoformel

$$P_2H_{1,2} = „P_{12}H_{7,2}“$$

entspricht.

Die Zersetzung in der flüssigen Phase wurde in einer Apparatur, deren Aufbau aus Fig. 5 ohne weiteres ersichtlich ist, vorgenommen. In die mit Schliff angesetzte Falle v_1 wurde P_2H_4 hineinkondensiert, nachdem sie schon vorher mit etwas nach A. Stock dargestellten „ $P_{12}H_6$ “ beschickt war. Sofort nach dem Einfüllen des Diphosphins blähte sich der am Boden des Gefäßes liegende pulvrige „feste Phosphorwasserstoff“ auf und geht in einen zähflüssigen Zustand über, der wohl eine Lösung der festen Produkte in flüssigem Diphosphin

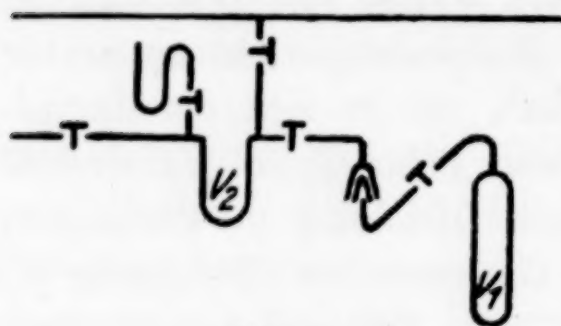


Fig. 5

ist. Allmählich wird die Masse schaumig und entwickelt Blasen von PH_3 . In kurzen Abständen von 3—4 Minuten wurde bei $-80^\circ C$ das entstandene PH_3 mit flüssiger Luft nach v_2 destilliert. Obschon in der Zwischenzeit die Reaktion bei Zimmertemperatur (bei -60° ist sie sehr träge) verlief, trat

an den Wänden kein Beschlag auf, da an der Oberfläche der gelben Masse die Reaktion viel schneller verläuft. Die zähe Masse behält von der Verflüssigung bei -80° immer P_2H_4 , so daß sie bei der Erwärmung auf Raumtemperatur dauernd weiterreagiert. Nach etwa $1\frac{1}{2}$ Stunden erstarrt die immer zäher werdende Masse mit glasigem, honigfarbigem Aussehen. Das überstehende Gas ist tensionsreines normales Phosphin. Die bei dem Versuch gefundenen Gewichtsdaten ergeben sich wie folgt:

Einwaage in Falle v_1 = 0,0631 g
 PH_3 gefunden in Falle v_2 = 0,0391 g (Kontrolle Abgabe in v_1 volumetrisch = 0,0385 g)

Gewicht der gelben Masse = 0,0240 g

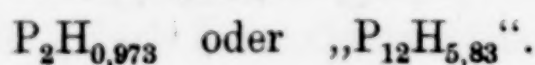
Theoretisch nach Gleichung (3) mögliche Menge PH_3

$$= \frac{0,0631 \cdot 136,25}{198,33} \\ = 43,3 \text{ mg.}$$

Die in der gelben Masse festgehaltene PH_3 -Menge ist also 0,0042 g, der Wasserstoffgehalt 0,00037 g. Daraus ergibt sich folgendes Verhältnis für P und H:

$$P = 98,46\%, \quad H = 1,59\%, \\ P : H = 0,761 : 0,37.$$

Das entspricht einer Bruttoformel



Dieselben Resultate erhielt man aus sämtlichen Versuchen, stets natürlich innerhalb gewisser Fehlergrenzen. Aus der Tatsache, daß man je nach der Darstellungsweise gelbe Produkte erhält, die in der summarischen Zusammensetzung zwischen $P_{12}H_{4,9}$ und $P_{12}H_{7,2}$ schwanken, ergibt sich also eindeutig, daß die Zusammensetzung der gelben Körper stark oberflächenbedingt ist. Die topochemischen Einflüsse auf die Abscheidungsform des amorphen Phosphors sind es, die dessen variable Adsorptionsfähigkeit für das mitentstehende Phosphin bedingen.

Zusammenfassung

In vorliegender Arbeit wurden einige physikalische und chemische Eigenschaften des Diphosphins untersucht.

1. Die bis jetzt durch keine direkte P- und H-Bestimmung erhärtete Formel P_2H_4 für das flüssige Phosphin wurde durch eine exakte Molekulargewichtsbestimmung unter Extrapolation auf den idealen Gaszustand bestätigt.

2. Für die Anwesenheit höherer Homologen bei der Umsetzung von Phosphor mit Kalilauge, sowie bei der Zersetzung des Diphosphins ergaben sich keinerlei Anzeichen.

3. Es wurde die Dampfdruckkurve aufgenommen, daraus eine zweikonstantige Interpolationsformel berechnet. Aus ihr ergibt sich für das Temperaturgebiet von -25° bis -8° eine mittlere molekulare Verdampfungswärme = 7890 cal. Die Extrapolation des Siedepunktes ergab $51,7^{\circ}C$.

4. Mit Hilfe der von Stock angegebenen Apparatur wurde der Schmelzpunkt zu $-99^{\circ}C$ bestimmt.

5. Die Frage der Existenz eines Chlorhydrates wurde in negativem Sinne entschieden.

6. Die von THENARD und GATTERMANN aufgestellte Zersetzungsgleichung des Diphosphins wurde geprüft und eine neue Deutung und Formulierung gegeben.

Frankfurt a. M., Institut für anorganische Chemie der Johann Wolfgang Goethe-Universität, im Oktober 1935.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. September 1936.

Über die Bildung des sogenannten festen Phosphorwasserstoffs, insbesondere seiner Phenylderivate

(Zugleich ein Beitrag zur Kenntnis der teilhalogenierten Phosphine)

Von P. ROYEN und K. HILL¹⁾

Mit 2 Figuren im Text

In einer Arbeit über das Verhalten der Nichtmetallhydride gegenüber Chlor hat A. Stock²⁾ sich in grundsätzlicher Weise auch speziell über die Existenz teilhalogenerter Nichtmetallhydride der 5. Gruppe des periodischen Systems geäußert und die dort aufgestellte Voraussage über ihre Beständigkeit oder vielmehr Unbeständigkeit auch mit experimentellem Material gestützt. Er faßt, was speziell die 5. Gruppe angeht, seine Ansicht wie folgt zusammen: „In der N-Gruppe liefern die mit steigendem Atomgewicht immer unbeständiger werdenden chlorierten Hydride, durch sofortige Reaktion mit den Ausgangshydriden oder durch Weiterreagieren ihrer eigenen Umwandlungsprodukte untereinander, unter HCl-Entwicklung, wasserstoffärmere, kondensierte Hydride (N_2H_4 , P_2H_4 und z. B. $\text{NH}_2\text{Cl} + \text{NH}_3 = \text{N}_2\text{H}_4 + \text{HCl}$) oder die freien Elemente (z. B. $\text{AsCl}_3 + \text{AsH}_3 = 2\text{As} + 3\text{HCl}$). Die ersteren verwandeln sich teilweise in noch „H-ärmere, feste Hydride (P_{12}H_6 , P_9H_2 und $\text{AsH}?$).“ Vorwegnehmend sei bemerkt, daß die vorliegende Untersuchung durchaus die von Stock ausgesprochenen Ansichten bestätigt. Wenn sie trotzdem ausgeführt wurde, so geschah dies im Hinblick auf die von Stock schon beobachtete Bildung des „festen Phosphorwasserstoffs“ bei der Behandlung von PH_4Cl mit Cl_2 . Da diese Reaktion für das Problem der Konstitution des „festen Phosphorwasserstoffs“ von größter Bedeutung ist, wie am Ende dieses Abschnitts gezeigt werden soll, so gab die Aussicht, teilhalogenierte Phosphine zu isolieren, einen Ansporn zu erneuter Untersuchung. Ermutigend wirkte in dieser Hinsicht die Reindarstellung des $\text{B}_2\text{H}_5\text{J}$ ³⁾ und des

¹⁾ Dissertation der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Frankfurt a. M.

²⁾ A. Stock, Ber. 53 (1920), 837.

³⁾ A. Stock u. E. Pohlmann, Ber. 59 (1926), 2226.

B_2H_5Cl ¹⁾ und die Isolierung teilhalogenierter Germaniumwasserstoffe durch DENNIS und seine Schüler. Die von ihnen gefundenen Halogengermane haben sich trotz des ausgeprägten Metallcharakters des Germaniums als relativ beständige Substanzen erwiesen. Daraus konnte vielleicht doch hervorgehen, daß der Kreis der isolierbaren halogenierten Metalloidhydride sich um den Kohlenstoff als Mittelpunkt weiterziehen ließe, als Stock (1920) dem damaligen Stande unserer Kenntnis der Chemie des Germaniums entsprechend annehmen konnte.

Stellt man die wichtigsten, gasförmigen Hydride bildenden Elemente mit ihren isolierbaren teilhalogenierten Verbindungen gemäß ihrer Stellung im periodischen System dar, so ergibt sich folgendes Bild:

B B_2H_5Cl B_2H_5Br B_2H_5J	C Alle theoretisch möglichen sind dargestellt	N NH_2Cl NH_2Br NHJ_2	O $HOBr$ $HOBr?$ $HOCl$ in Lösung
Al	Si Alle theoretisch möglichen für Cl und Br dargestellt	P	S
	Ge Alle theoretisch möglichen für Cl und Br dargestellt	As	

Es ist natürlich, daß in der 3. Vertikalkolumne nur das Bor für die Bildung von Halogenderivaten in Frage kommt, da das metallische Aluminium kein gasförmiges Hydrid mehr bildet. Nicht recht einzusehen ist aber, warum in dem Maße, wie in der vierten und fünften Gruppe der Metalloidcharakter viel mehr bis zu den tieferstehenden Elementen beibehalten wird, nicht auch Verbindungen wie PH_2Cl oder PH_2Br sich wenigstens vorübergehend bei tiefen Temperaturen halten sollen. Stock verneint auch durchaus nicht die Existenz dieser Molekültypen.

Er setzte bei -100° eine Suspension von PH_4Cl in flüssigem Chlorwasserstoff mit Chlor um, und findet $P_{12}H_6$ bzw. P_9H_2 . Dieser feste Phosphorwasserstoff konnte sich nur aus Diphosphin gebildet haben, welches seinerseits nur sein Entstehen, in Analogie zur Hydrazinbildung aus Monochlorammin und Ammoniak, einer Kondensation von PH_2Cl und PH_3 unter Austritt von HCl verdankt. Er bemerkte auch, daß die Anwesenheit des bei steigender Tempe-

¹⁾ A. B. BURG, Journ. Am. chem. Soc. 56 (1934), 499.

ratur mehr und mehr in PH_3 und HCl dissoziierenden Phosphoniumchlorids die experimentelle Arbeit erschwerte. Nach der Aufnahme des Verlaufs der Dampfdruckkurve des Diphosphins [vgl. Z. anorg. u. allg. Chem. **229** (1936), 104] kommt als weitere Komplikation hinzu, daß diese in sehr ungünstiger Weise in das Temperaturgebiet von -60° bis -80° hineinreicht, wo schätzungsweise ein Abdestillieren der Halogenphosphine aus der Reaktionszone stattfinden müßte. Allerdings ist auch zu sagen, daß die Disproportionierung des flüssigen Phosphorwasserstoffs hier sehr schnell, infolge der Gegenwart von PH_4Cl vor sich geht, wie ja aus dem Versuch über die Existenz des $\text{P}_2\text{H}_4 \cdot \text{Cl}$ bekannt ist (vgl. vorangehende Arbeit). Dort wurde festgestellt, daß bereits bei -115° langsam die Umwandlung des Diphosphins stattfindet. Da es Stock und auch im Verlauf der vorliegenden Arbeit nicht gelang, P_2H_4 direkt als Zwischenglied abzufangen, wurde versucht, die Kondensation mit einem eindeutig substituierten Monochlorphosphin durchzuführen. Als Beispiel wurde das Diphenylchlorphosphin gewählt. MICHAELIS und KÖHLER¹⁾ und DÖRKEN²⁾ haben in der Tat die glatt vor sich gehende Kondensation von $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}$ mit $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{H}$ durchgeführt und das Tetraphenyldiphosphin als gut definierte Verbindung erhalten. Dieses vollständig phenylierte Produkt unterliegt anscheinend nicht der dem P_2H_4 entsprechenden Umwandlung in Triphenylphosphin und festen phenylierten Phosphorwasserstoff. Dies entspricht durchaus der Tatsache, daß der Ersatz des Wasserstoffatoms durch organische Radikale an sich unbeständige Moleküle stabilisiert. Jedenfalls hat der bei der Kondensation abgegebene Chlorwasserstoff dies nicht bewirkt. Um aber die Analogie mit dem P_2H_4 besser zu wahren, wurde die Kondensation mit PH_3 durchgeführt. Die entsprechende Kondensation trat in der Tat ein, konnte aber wieder nicht bei der entsprechenden Stufe des unsymmetrischen Diphenyldiphosphins aufgehalten werden. Im einzelnen lieferte aber die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte einen sehr wichtigen Aufschluß zu der Frage, wie sich die Umwandlung des Diphosphins zu sogenanntem festen Phosphorwasserstoff abspielt. Zugleich erlaubte das Resultat, das bis jetzt in der Literatur vorliegende Material über organische Derivate des festen Phosphorwasserstoffes einer Kritik zu unterziehen und ihm eine gänzlich andere Deutung zu geben. Aus der schnellen Umsetzung kann man nun wohl mit Sicherheit schließen,

¹⁾ H. MICHAELIS u. A. KÖHLER, Ber. **10** (1877), 813.

²⁾ C. DÖRKEN, Ber. **21** (1888), 1509.

daß das dem Diphenylchlorphosphin entsprechende Monochlorphosphin ebenso schnell mit PH_3 zu P_2H_4 kondensiert, denn es ist in der Haftfestigkeit des Cl-Atoms in substituierten und nicht-substituierten Phosphinen sicher kein wesentlicher Unterschied.

Experimenteller Teil

I. Versuche zur Darstellung teilhalogener Phosphine

Als Ausgangsmaterial wurde PH_3 in einem 1 Liter-Rundkolben durch Umsetzen von Calciumphosphid (Merck) mit verdünnter Salzsäure entwickelt. Durch den Kolben wurde ein wie üblich (vgl. vorangehende Arbeit) gereinigter Strom von Elektrolytwasserstoff geleitet, der mit dem entbundenen Gas durch lange Röhren mit Natronkalk und Phosphorpentoxyd strich. Anschließend wurde in zwei mit flüssiger Luft gekühlten Fallen das Phosphin kondensiert. Bewirkte schon die verdünnte Salzsäure, daß der größte Teil des stets bei der Hydrolyse des Ca_3P_2 mitentstehenden flüssigen Phosphorwasserstoffs als „ P_{12}H_6 “ abgeschieden wurde, so zersetzten sich die Reste noch an der rauhen Oberfläche des Natronkalkes und besonders an dem sauren P_2O_5 . Spuren mitgerissener Salzsäure wurden durch den Natronkalk gebunden. Trotzdem wurden die Kondensate noch einer sorgfältigen fraktionierten Destillation unterworfen und nur die tiefstsiedenden Anteile zur Ausführung der anschließend beschriebenen Umsetzung benutzt. Der Phosphorwasserstoff wurde in einem mit Quecksilberüberdruckverschluß, der gleichzeitig ein rohes Abschätzen der benötigten Mengen gestattete, versehenem 5 Liter-Vorratskolben mittels einer seitlich an ihm angebrachten Gasfalle hineinkondensiert und aufbewahrt.

a) Umsetzung mit Brom

Vorversuche ergaben, daß, um die überaus heftige Einwirkung des Broms möglichst stark zu dämpfen, ein großer Überschuß von Phosphin und tiefste Temperaturen angewendet werden mußten. Auf diese Weise sollte gleichzeitig das Weiterreagieren einfach gebromter Produkte zur Stufe des Tribromids eingeschränkt werden. Deshalb wurde ein Gefäß an die Vakuumapparatur angeschlossen, wie es Stock¹⁾ (Fig. 1) bei der Bromierung von Silanen verwandte. An die mit flüssiger Luft gekühlte Innenwand wurden mit Hilfe der ausgemessenen Volumina v_1 und v_2 Schichten von PH_3 und Br_2 im

¹⁾ A. Stock, Ber. 50 (1917), 1739.

molekularen Verhältnis von 10:1 aufkondensiert. Schon nach Abscheidung einiger Schichten Br_2 und PH_3 , deren Farbe zunächst durch das ausgeschiedene feste Brom (orangerot) bestimmt war, reagierten diese mit Lichterscheinungen und einem deutlich hörbaren Geräusch unter Entfärbung. Der gleiche Vorgang spielte sich noch öfters nach Vornahme derselben Operationen ab. Nach Aufkondensierung von etwa 30 Schichten (insgesamt 1,2 g PH_3 und 0,120 g Br_2) wurde Hahn H_1 geschlossen und dann schnell die flüssige Luft durch ein Pentanbad von -125°C ersetzt und zunächst viel überschüssiges

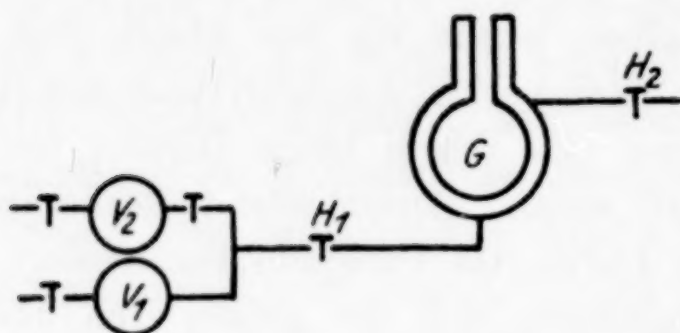


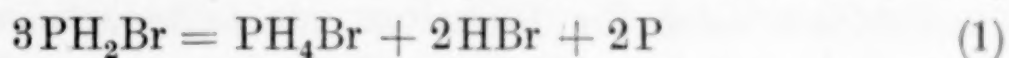
Fig. 1

Phosphin abgepumpt und mit Hilfe der Tension identifiziert. Nach Erwärmen des Kühlbades auf -95°C färbte sich die weiße kristalline Masse gelb (P_{12}H_6). Der Film blätterte teilweise ab und gelbe Teilchen fielen unten auf den wärmeren Boden des

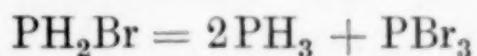
Gefäßes G , wo sie anscheinend unter weiterer Zersetzung durch Abgabe von Phosphin heftig durchgewirbelt wurden. Zwischen -100° und -90° gelang es, eine kleine Menge eines Produktes abzutrennen, die sich vollkommen weiß in eine angeschlossene Falle kondensieren ließ und bis -70° fest war. Zwischen -70° und -65° trat aber auch hier die Umsetzung zu orangeroten Produkten ein, die lebhaft Gas abgaben, das sich als tensionsreines Phosphoniumbromid erwies.

Aus G erhielt man bei dieser Temperatur nur noch ebenfalls dampfdruckreines PH_4Br . Die Ergebnisse sind also, was die Endprodukte anbetrifft, ganz den Stock'schen Versuchen mit PH_4Cl und Cl_2 entsprechend. Auffallend ist nur, daß es auch bei mehrmaliger Wiederholung des Versuchs gelang, bei -95° ein Produkt abzutrennen, das bei dieser Temperatur anscheinend einen meßbaren Dampfdruck hat und später erst bei -70° sich zu orangeroten Substanzen umsetzte, ohne vorher zu schmelzen. P_2H_4 hat aber unterhalb -70° keine meßbare Tension mehr (Extrapolation aus der Dampfdruckformel (vgl. vorangehende Arbeit) ergibt für -95°C den Druck 0,00005 Atm.) und wäre bei dieser Temperatur längst flüssig (Schmelzpunkt -99°C). Ähnlich ist es mit Phosphoniumbromid, dessen Dampfdruck zwar nur bis -20° bis jetzt gemessen wurde, aber hier bei -40° zu 6 mm bestimmt wurde, das heißt also, es ist bei -95° eine kleine, nur wenige Milligramm betragende Substanzmenge abtrennbar, die nach den physikalischen Konstanten zu

urteilen, weder P_2H_4 noch PH_4Br sein konnte. PH_3 hat bei -100° bereits eine Tension von 400 mm Hg. Ein monohalogeniertes Produkt würde in Analogie mit entsprechenden Si-Verbindungen in diesem Temperaturgebiet eine Tension von etwa 20—40 mm haben, also sehr wohl abtrennbar sein. Offenbar ist es hier gelungen, einen kleinen Teil des Monobromphosphins von der in G bei -100° beginnenden Zerfallsreaktion, die dort ja an der Gelbfärbung kenntlich ist, zu retten. Obwohl bei dieser Temperatur PH_4Br ebenfalls fest ist, konnte es sich trotzdem nicht um diese Verbindung handeln, da sie durchaus beständig ist und keinerlei Tendenz zeigt, in irgendwelche gelben Produkte zu zerfallen. Der orangerote Körper bestand wohl vermutlich aus fein verteiltem Phosphor, der nach der Gleichung



entstanden sein mag. Eine zweite Möglichkeit wäre



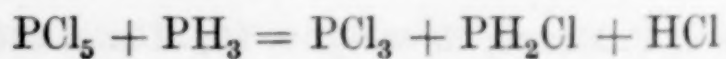
und dann könnten die beiden Komponenten weiterreagieren nach der Gleichung



Da aber PH_4Br identifiziert werden konnte, aber die Mengen nicht hinreichen, um mit Sicherheit HBr qualitativ abzutrennen, muß die Entscheidung weiteren Versuchen vorbehalten bleiben. Die Anwesenheit von Phosphoniumbromid gibt eine gewisse Wahrscheinlichkeit für den Ablauf des der Gleichung (1) entsprechenden Reaktionsverlaufs.

b) Bromierung mit PBr_5

Um die Existenzfrage der monohalogenierten Phosphine noch weiter zu untersuchen, begnügte man sich nicht nur mit diesem Ergebnis, sondern es wurde versucht unter milderen Halogenierungsbedingungen zum erstrebten Ziel zu gelangen. Zu diesem Zweck wurden die bekannten Halogenüberträger Phosphortrichlorid und Bromid und die entsprechenden Pentaverbindungen auf ihre Eignung dazu untersucht. In Abänderung des vorherigen Verfahrens wurde nun nicht bei der Temperatur der flüssigen Luft gearbeitet, sondern das Phosphin über die bei -90° sämtlich festen Phosphorhalogenide geleitet und die entstehenden Produkte aus dem Phosphinstrom in einem geeignetem Fallensystem fraktioniert kondensiert. Da ja Phosphorpentachlorid ebenso wie die anderen entsprechenden Halogenverbindungen leicht ein Molekül $Cl_2(Br_2)$ abgibt, ist die Möglichkeit der Reaktion

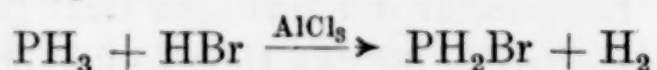


gegeben. Es muß hier eingeschoben werden, daß vorher in Blindversuchen mit einem indifferenten Gas (N_2) die Partialdrucke bzw. die erhaltenen Kondensate der Halogenverbindungen im strömenden Gas von etwa 20—30 mm Druck in den später auch benötigten Temperaturbereichen ungefähr gemessen wurden. Dabei wurde festgestellt, daß auch bei Temperaturen bis zu -120° noch deutlich Spuren der Trihalogenide durch den Gasstrom bei einer Versuchsdauer von 30 Minuten in das angeschlossene Fallensystem überführt wurden. Bei der Ausführung der Versuche selbst erhielt man stets in den Reaktionsgefäßen die bekannten gelben Produkte und Phosphoniumhalogenid. Im Gegensatz zu vorhergehendem Versuch gelang es nicht irgendwelche Fraktionen zu erhalten, die sich durch den Dampfdruck oder ihr Verhalten, als teilhalogenierte Derivate des Phosphins ansprechen ließen.

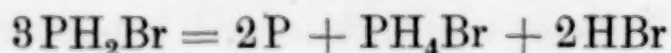
c) Versuche mit $AlCl_3$

Der Vollständigkeit halber sei bemerkt, daß die von Stock entdeckte Reaktion der Silane mit Halogenwasserstoff bei Gegenwart von $AlCl_3$, wobei unter H_2 -Entwicklung Halogensilane entstehen, auch auf das Phosphin angewendet wurde. Der Erfolg war negativ.

PH_4Br und PH_4J wurden bei Zimmertemperatur, bei 100° , im Anilinbad und dann bis 270° in Gegenwart von $AlCl_3$ in geschlossenem Rohr zusammengebracht. Ein Stock'scher Schlifföffner erlaubte die Reaktionsprodukte nach der Behandlung abzufractionieren. Es zeigte sich, daß bei Zimmertemperatur auch nach mehrtägigem Stehen keine Reaktion eintrat. Bei Erhöhung der Temperatur entstand Bromwasserstoff und das von HÖLTJE und MEYER¹⁾ beschriebene $AlCl_3 \cdot PH_3$ in schönen großen Kristallen. Nach längerem Erhitzen bis auf 270° konnte dann PH_4Br , HBr und Spuren H_2 neben einer geringen Menge roten Phosphors nachgewiesen werden. Halogenphosphine müßten oberhalb Zimmertemperatur, falls sie entstehen, längst der Zersetzung anheimgefallen sein. Ob die Wasserstoffbildung unbedingt durch die Reaktion



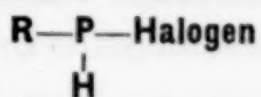
hervorgerufen ist und der P durch die Disproportionierung:



ist fraglich, da man bei der Reaktionstemperatur schon in das Gebiet der thermischen Dissoziation des Phosphorwasserstoffs gekommen ist.

¹⁾ R. HÖLTJE u. F. MEYER, Z. anorg. u. allg. Chem. 197 (1931), 93.

2. Versuche zur Darstellung substituierter Halogenphosphine vom Typus



Da auf diese Weise auch kein Fortschritt zu erzielen war, wurde nun versucht, mit durch organische Radikale stabilisierten Phosphinen den Reaktionsmechanismus aufzuklären. Die Literatur über die organischen Phosphorverbindungen, die hauptsächlich von MICHAELIS und seinen Schülern untersucht und dargestellt wurden, gab auch keinen Aufschluß über eventuelle Verbindungen des oben bezeichneten Typus. Die Klassen RPH_2 , R_2PH , R_3P sowie RPH_2 sind sowohl für die aliphatischen, als auch aromatischen Reihen fast restlos dargestellt. Ebenso ein symmetrisches Derivat des Diphosphins, und solche, die dem Azobenzol entsprechen. Bemerkenswert ist, daß schon THENARD und A. W. HOFMANN angeben, festgestellt zu haben, daß die methylierten vom Diphosphin abzuleitenden Derivate in Gegenwart von Säuren zu gelben Produkten zerfallen, die dem angeblichen „ P_{12}H_6 “ mit den Formeln vom Typus $(\text{P}_2\text{R})_x$, bzw. „ P_{12}R_6 “ entsprechen würden. Offenbar haben wir es auch hier mit dem Zerfall des Diphosphins zu tun.

Die zuerst mit aliphatischen Phosphinen vorgenommenen Versuche ergeben bis jetzt noch keine einwandfreie Erklärung der Kondensationsvorgänge. Es wurden nach A. W. HOFMANN¹⁾ aus Phosphoniumjodid, Jodmethyl und Zinkoxyd im Einschlußrohr bei 150° die ein- und zweifach methylierten Phosphine dargestellt. Aus dem Reaktionsprodukt der Bombe wurde durch Wasser das Methylphosphin, und durch Natronlauge das Dimethylphosphin in Freiheit gesetzt und durch einen kräftigen Wasserstoffstrom in Fallen der zur Durchführung der Versuche benutzten Apparatur überführt. Nach sorgfältiger Destillation wurde, um spätere Kontrollmessungen mittels des Dampfdrucks zu ermöglichen, der Verlauf der Dampfdruckkurve des Methylphosphins aufgenommen (Fig. 2 und Tabelle 1). Das tensionsreine CH_3PH_2 wurde nun, nachdem vorher verschiedene andere Lösungsmittel benutzt, aber verworfen wurden, in eine Lösung von Jod in Petroläther kondensiert, die im molaren Verhältnis etwa die doppelte Menge Jod enthielt. Die Lösung wurde entfärbt und nach dem Abdestillieren des Petroläthers bei -20° blieb in der Reaktionsfalle fast reinweißes, kristallines Methylphosphoniumjodid zurück (durch Wasser zersetzt in Methylphosphin und Jodwasser-

¹⁾ A. W. HOFMANN, Ber. 4 (1871), 605.

stoff). Die nähere Untersuchung des abdestillierten Petroläthers ergab, daß derselbe noch verschiedene Produkte in Lösung enthielt. Nach vorsichtigem Abfraktionieren des Lösungsmittels blieben bei Temperaturen von -70° bis -40° gelbliche Produkte zurück, die bei höherer Temperatur wieder Methylphosphoniumjodid und außerdem PJ_3 lieferten. Außerdem traten wieder die bekannten gelben Produkte in Erscheinung. Offenbar war es also gelungen, teilhalo-

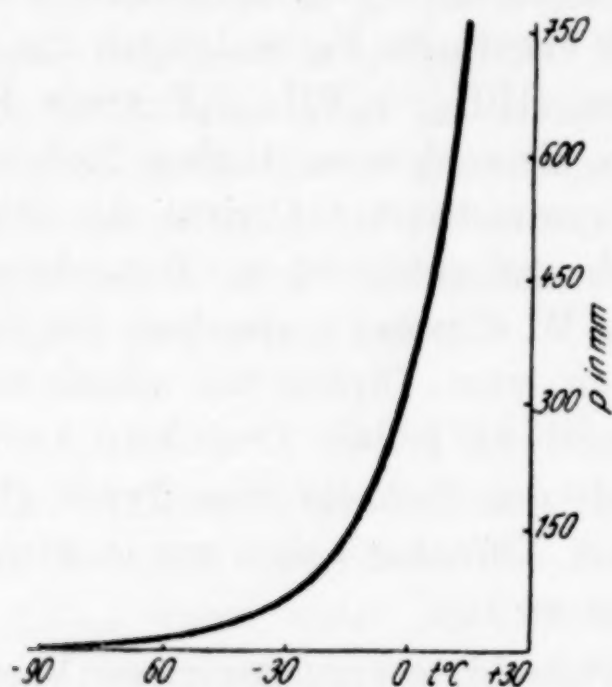


Fig. 2

Tabelle 1
Verlauf der Dampfdruck-
kurve des $(\text{CH}_3)_3\text{PH}_2$

t $^{\circ}\text{C}$	p mm
- 80	2
- 75	4
- 66	9,5
- 52	21
- 40	35
- 32	54
- 26	74
- 10	190
- 2	301
+ 14	760

genierte Produkte des Methylphosphins abzufractionieren. Die Isolierung ist aber bis jetzt noch nicht gelungen. Die Versuche werden in größerem Maßstabe fortgesetzt.

Gleichzeitig wurde die Untersuchung der Umsetzungen der aromatischen Verbindungen durchgeführt. Nach den Angaben von MICHAELIS (l. c.) und seinen Schülern wurde aus Benzol, PCl_3 und AlCl_3 als Katalysator $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{PCl}_2$ dargestellt, das durch 100stündiges Erhitzen auf 300° in Diphenylchlorphosphin und Phosphortrichlorid zerlegt wurde. Nach sorgfältiger Reindarstellung durch fraktionierte Destillation wurde das $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\cdot\text{PCl}$ in eine mit Schliff an die Apparatur angeschlossene Bombe gebracht. Nach vollständigem Abpumpen der Luft wurde eine äquivalente Menge Phosphin auf die Flüssigkeit kondensiert und die Bombe abgezogen. Schon beim Auftauen der festen Kondensate setzte eine lebhafte Reaktion ein, die aus den farblosen Ausgangsprodukten eine gelbe, stark schäumende, sich aufblähende, zähe Masse erzeugte, die durch Kondensation immer wieder mit den im Gasraum befindlichen Teilen in innige Berührung gebracht wurde. Nach einiger Zeit wurde dann die

Bombe im Wasserbad 8 Stunden erhitzt. Unter Ausschluß der Luft wurde sie durch Abbrechen der Spitze im Vakuumschlauch in Verbindung mit der Apparatur geöffnet. Der gasförmige Inhalt erwies sich als tensionsreines Phosphoniumchlorid; auch nach stärkerer Erwärmung gelang es nicht, irgendwelche andere Produkte zu isolieren. Daraufhin wurde der Inhalt der Bombe, eine verschmierte gelbe Masse, erst mit absolutem Petroläther, und dann mit Alkohol ausgeschüttelt. Aus der petrolätherischen Lösung wurde durch Oxydation (Durchleiten von Luft) und Einengen phenylphosphinige Säure abgeschieden, die auf Grund ihrer charakteristischen Reaktionen mit SO_2 und HgCl_2 , sowie ihrer Löslichkeitsverhältnisse in heißem Wasser und ihres Schmelzpunktes identifiziert wurde. Aus dem Methanolauszug gelang es Diphenylphosphinsäure in reichlichen Mengen abzuscheiden. Im übrigen enthielt die Petrolätherfraktion kein Chlor, während aber in dem Methanolauszug, ebenso wie in dem festen gelben Rückstand Spuren Halogen nachweisbar waren. Der gelbe Körper wurde nun im Hochvakuum bei 100° restlos von Methanol und eventuellem Wasser befreit und zur Analyse gegeben. Gefunden wurde

$$\text{C} = 31,55\%, \quad \text{H} = 2,29\%, \quad \text{P} = 62,53\%.$$

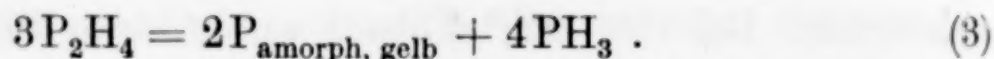
Der Rest von $3,63\%$ ist auf Sauerstoff und einen ganz geringen Gehalt von Chlor zurückzuführen. Der Sauerstoff wurde bei der Aufarbeitung der gelben Produkte an der Luft aufgenommen.

Mit einem zweiten Teil wurde ein thermischer Abbau vorgenommen. Bei $180\text{--}200^\circ$ (Ölbad) wurde etwas Phosphin und dann eine helle Substanz abgegeben, die dem roh bestimmten Schmelzpunkt und der gefundenen Sublimationstemperatur nach als Triphenylphosphinoxid anzusprechen war. Eine Abgabe von Wasserstoff wurde bei sämtlichen aus verschiedenen Ansätzen herrührenden Substanzen auch bei höheren Temperaturen bis 300° nicht festgestellt. Nachdem schon vor Erreichung dieser Temperatur farbloser Phosphor abgegeben wurde, tritt nun eine deutlich sichtbare Veränderung mit dem mittlerweile dunkler gelbrot gewordenem Produkt ein und ziemliche Mengen gelber Phosphor destillieren ab. Die geringen Rückstände die dann noch verbleiben, sind normaler roter Phosphor. Leider gelang es nicht, die abgetrennten phenylierten Produkte rein zu erhalten, da sie in den kälteren Teilen der Apparatur immer wieder mit dem feinverteilten ebenfalls entstandenen Phosphor „reagierten“ bzw. von diesem absorbiert wurden. Offenbar tritt

auch hier wieder die Kondensation zu den immer beobachteten gelben Lösungen und Produkten ein. Bei ihrem thermischen Abbau verhalten sich diese gelben Produkte ganz ähnlich wie der sogenannte feste Phosphorwasserstoff. Dieser gibt auch nur seinen Wasserstoffgehalt zunächst als Phosphin ab, ohne daß eine Zwischenstufe (z. B. etwa P_9H_2 A. Stock) zwischen der Zusammensetzung „ $P_{12}H_6$ “ und dem schließlich zurückbleibenden elementaren Phosphor beobachtet werden könnte. Die von Stock bei 175° beobachtete Farbänderung und die daraufhin erfolgte Untersuchung des soweit erhitzten Körpers soll eine Verbindung der Zusammensetzung P_9H_2 ergeben, von der sich sogar nach anderen Autoren (SCHENCK) organische Derivate ableiten sollen. Hier wurde festgestellt, daß die Farbänderung vollkommen kontinuierlich auftritt und man je nach der Erhitzungstemperatur und nicht zu unterschätzen auch der Dauer, jedes gewünschte Verhältnis P:H erhalten kann. Die dann bei höheren Temperaturen beobachtete Wasserstoffabspaltung (Stock 375°) ist keine des P_9H_2 , sondern bei dieser Temperatur ist schon die thermische Dissoziation des restlichen Phosphins eingetreten, die zum Teil irreversibel ist, da sich die nicht zur Bildung von PH_3 fähige rote Phosphormodifikation abscheidet¹⁾.

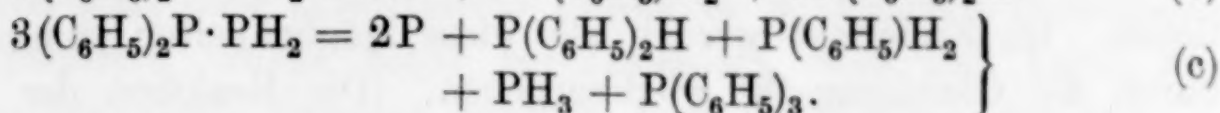
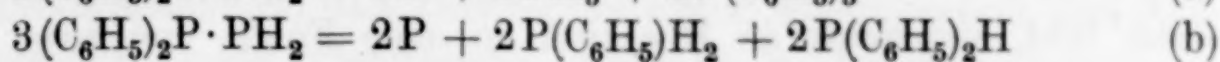
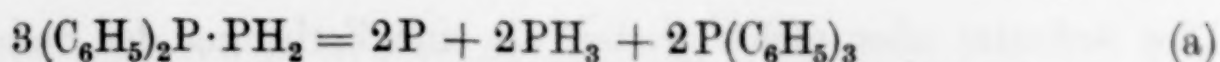
Die Deutung der Zerfallsreaktion des Diphosphins und seiner Substitutionsprodukte

In der vorangehenden Mitteilung wurde für den Zerfall des Diphosphins in PH_3 und „festen Phosphorwasserstoff“ die Gleichung aufgestellt:

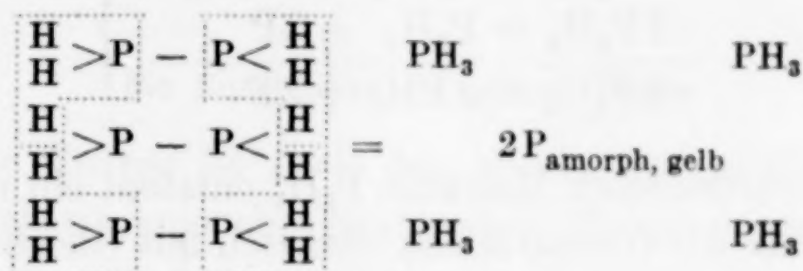


Der amorphe gelbe Phosphor adsorbiert von dem in Freiheit gesetzten Phosphin je nach den Oberflächenbedingungen, unter welchen seine Abscheidung stattfand, variable Mengen PH_3 , die im Mittel 18% betragen und ein einheitliches „festes“ Hydrid $P_{12}H_6$ vortäuschen. Die experimentelle Untersuchung der Reaktion hatte die Abwesenheit irgendwelcher komplizierter Zwischenprodukte wie etwa höherer Homologen des Phosphins dargetan. Stellt man die analoge Gleichung für das Diphenyldiphosphin auf, so erhält man ein System von mehreren Gleichungen, die alle möglichen Kombinationen für die Verteilung der Phenylgruppen auf die vier Phosphinmoleküle der Gleichung (3) darstellen:

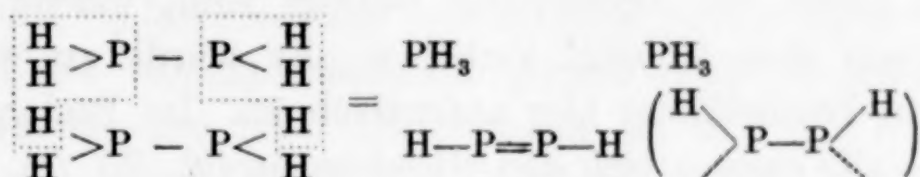
¹⁾ P. ROYEN u. K. HILL, Naturwiss. 24 (1936), 108.



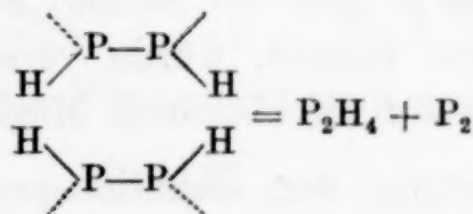
Schreibt man diese Vorgänge in Konstitutionsformeln, so ergibt sich folgendes Bild für Gleichung (3)



Damit soll nicht ausgedrückt werden, daß die Reaktion unbedingt auch trimolekular ablaufen muß. Durch Stoß zweier P_2H_4 -Moleküle kann vielmehr zunächst das Wasserstoffanalogon zu dem von MICHAELIS und KÖHLER als beständige Verbindung dargestellten Phosphobenzol entstehen:

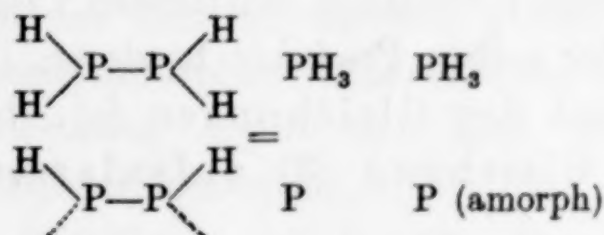


Zwei solche radikalartige Moleküle könnten unter sich weiterreagieren:

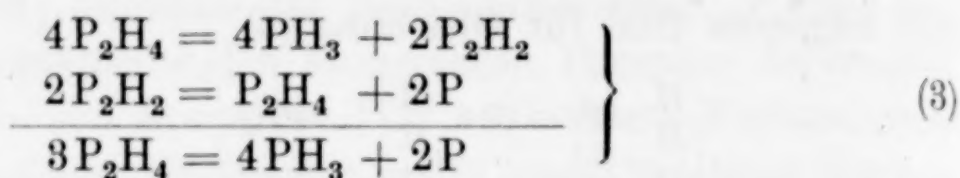


Das P_2H_4 tritt dann erneut mit seinesgleichen in Reaktion. Dieser Vorgang ist von KÖHLER tatsächlich bei Phosphobenzol beobachtet worden, welches beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt glatt in Tetraphenyldiphosphin und amorphen Phosphor disproportioniert. Der Zerfall des Radikals in H_2 und P_2 scheidet aus, da niemals die Bildung von Wasserstoff beobachtet wurde.

Die zweite Möglichkeit ist die, daß das Radikal mit P_2H_4 reagiert



Dies bedeutet aber nichts weiter, als eine Zerlegung der durch das erste Bild angedeuteten Reaktion in eine Folge von zwei Reaktionen. Im Endeffekt werden alle diese Möglichkeiten summarisch durch die Gleichung (3) wiedergegeben. (Die Reaktion der P_2H_2 -Radikale unter sich löst sich in die Summengleichung auf:



d. h., auf vier verbrauchte Moleküle P_2H_4 entsteht ein neues aus den Radikalen, so daß die Gesamtbilanz identisch mit Gleichung (3) wird.)

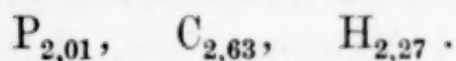
Man kann nun selbstverständlich nicht genau zwischen den einzelnen Möglichkeiten unterscheiden, da einer kinetischen Bearbeitung in diesem heterogenen Milieu Grenzen gesetzt sind. Überträgt man aber das Schema auf die Umsetzung des Diphenyldiphosphins, so ergeben sich zunächst rein formal eine größere Anzahl von Kombinationen, die durch die Asymmetrie bedingt sind, welche die beiden Phenylgruppen dem Molekül verleihen. Es würde zu weit führen, die einzelnen Formelbilder hier aufzuzeichnen. Im Endergebnis entsprechen sie alle summarisch den Gleichungen (a), (b), (c), und damit der Gleichung (3). Es fragt sich nur, ob in der Tat alle diese Reaktionen stattfinden. Die Aktivierungswärme der einzelnen Teilreaktionen, bei denen es je nach der Stoßart zur Bildung reiner oder substituierter Phosphine kommt, würde verschieden sein und die tatsächliche Verteilung auf die einzelnen Möglichkeiten regeln.

Bei der Aufarbeitung der Reaktionsprodukte gelang es, in großen Mengen Diphenyldiphosphin und Monophenylphosphin als die entsprechenden Phosphinigsäuren nachzuweisen. Das Triphenylphosphin ließ sich infolge seines hohen Siedepunktes (in der Literatur als über 360° angegeben), was ein Mitverdampfen des P bedingt, nicht sicher abtrennen. (Versuche, mittels einer völlig anderen Methode der Aufarbeitung, die genauen quantitativen Mengen nachzuweisen, sind im Gange.) Der Nachweis von Di- und Monophenylphosphin bedeutet aber, daß ganz sicher die durch Gleichung (b) und (c) wiedergegebenen Vorgänge stattfinden. Damit ist im Prinzip die Bildungsweise der gelben Produkte bewiesen. Das an sich kompliziertere Schema der Gleichungen (a), (b) und (c) ist als Spezialfall der Gleichung (3) aufzufassen und erhärtet also auch diese.

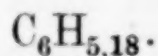
(Die Möglichkeit, daß Diphosphin unter Kondensation und Austritt von PH_3 oder substituierte Phosphine zu höheren Homologen zusammentritt, wurde nicht berücksichtigt, weil sich keine Anzeichen für deren Existenz ergaben und der Aufbau derartig instabiler Moleküle nicht zu erwarten ist. Die Tendenz der P-P-Bindung ist ja die, sich zu spalten und keine längeren Ketten zu bilden.)

Die Konstitution des gelben Körpers

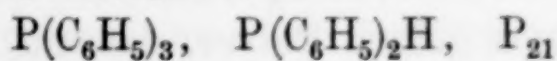
Der gelbe Körper ist nach den oben entwickelten Gleichungen nichts weiter als ein amorphes System von Phosphor und absorbierten Arylphosphinen, von denen jeweils die schwerer flüchtigen wie Di- und Triphenylphosphin am längsten festgehalten werden. Nach bisher unveröffentlichten Versuchen von P. ROYEN kann man beispielsweise bei $+100^\circ$ nahezu quantitativ im „ P_{12}H_6 “ das absorbierte Phosphin durch Triäthylphosphin ersetzen. Dementsprechend wurde das Monophenylphosphin nur in dem petrolätherischen Auszug gefunden. Von PH_3 fand sich nur eine äußerst geringe Spur vor, die als Beschlag in der Kondensationsfalle gerade noch zu erkennen war. Die Hauptmenge des nach Gleichungen (a) und (c) entstehenden Phosphins ging beim Öffnen des Bombenrohrs als PH_4Cl ab. Aus den oben angegebenen Analysenwerten des gelben Produktes ergeben sich für die Zusammensetzung folgende Atomzahlen



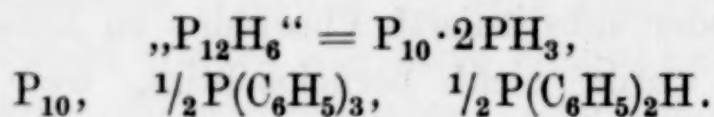
Umgerechnet auf C_6 (Phenylgruppen) ergibt sich das C : H-Verhältnis zu



Dies würde bedeuten, daß auf 5 Phenylgruppen ein freies Wasserstoffatom entfällt. Allerdings ist hier die experimentelle Genauigkeit der Elementaranalyse erreicht. Ein Fehler von 0,1% in der H-Bestimmung, der durchaus annehmbar ist, verschiebt das Verhältnis schon auf $\text{C}_6\text{H}_{4,95}$ bzw. $\text{C}_6\text{H}_{5,4}$. Nimmt man die Analyse als richtig an, so bedeutet dies, daß auf ein Molekül $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ein Molekül $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{H}$ kommt, daß also der amorphe Phosphor ein hälftiges Gemisch der beiden Phosphine absorbiert. Dies entspricht auch ganz dem Befund, in dem bei dem thermischen Abbau Diphenylphosphin und nicht Monophenylphosphin erhalten wurde. Als ungefähre atomare Zusammensetzung ergibt sich also, bezogen auf je ein Molekül Di- und Triphenylphosphin



oder in Analogie zum



Die Zusammensetzung des gelartigen Systems, das ja keinerlei chemische Verbindung darstellt, ist aber durchaus von der Temperatur abhängig, bei der es im Vakuum von den anhaftenden Phenylphosphinen befreit wurde, wie ja auch „P₁₂H₆“ von Zimmertemperatur an auf jeden beliebigen PH₃-Gehalt gebracht werden kann. Im „P₁₂H₆“ adsorbiert der amorphe Phosphor von dem sehr flüchtigen PH₃ noch 22% seines Gewichtes, das entspricht einem Gehalt von 18% PH₃ bezogen auf „P₁₂H₆“. Im vorliegenden Falle adsorbieren die 10 Grammatome amorpher Phosphor ungefähr 224 g Phenylphosphine, das heißt 75% Flüssigkeit oder bezogen auf „P₁₀ · ½ P(C₆H₅)₃ · ½ P(C₆H₅)₂H“ etwa 42% des Gewichts. Ohne das Auswaschen mit Alkohol und Petroläther, und das mehrstündige Abpumpen im Hochvakuum würde der Gehalt an Phosphinen zweifellos noch höher sein. Man kommt dann aber nicht mehr zu pulverigen Produkten, sondern schon zu zähen Schmierem. Hier liegt auch der Ansatz zu der Kritik an den Arbeiten von MICHAELIS und seinen Schülern, die schon Derivate des festen Phosphorwasserstoffs beschreiben.

Schon THENARD und A. W. HOFMANN gelangten beim Arbeiten mit Methylhalogen und Natrium- bzw. Calciumphosphid zu einer flüssigen Substanz, die selbstentzündlich war und mit Salzsäure zuerst eine Verbindung gab und dann in ein gelbes Pulver und Trimethylphosphin zerfallen soll. Der gelbe Körper soll einer Zusammensetzung [(CH₃)₂P]_x entsprechen, ist also vermutlich eins der oben beschriebenen Kondensationsprodukte, das statt Phenyl-, Methylphosphine als Adsorbat enthält. A. W. HOFMANN gibt an, die weitere Untersuchung unterlassen zu haben wegen der dabei auftretenden allzu großen Schwierigkeiten.

MICHAELIS (l. c.) war nun der erste, der auf Grund seiner Ergebnisse eine Erklärung der Reaktionsmechanismen, welche der Bildung der von ihm gefundenen gelben Körper entsprechen sollen, gab. Zur Darstellung seines gelben Produktes geht er im Gegensatz zu dem hier angewendeten Diphenylchlorphosphin von Phenylchlorphosphin und selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff aus. Das von ihm erhaltene Reaktionsprodukt ist zuerst harzig, zerfällt dann zu einem schönen gelben Pulver, das auf Grund der Analyse

der Formel C_6H_5PPOH und somit dem Diazobenzol entsprechen soll. Destillierte er aber die anfänglich zähe Masse, so erhielt er außer unverbrauchtem Phosphenylchlorid einen roten Körper, über dessen Eigenschaften er nichts aussagt, der aber wohl nichts anderes als roter Phosphor war. Wie schon gesagt, benutzte er das selbstentzündliche Gemisch beider Phosphine und da das während der Reaktion entweichende Gas nicht mehr diese Eigenschaft hat, nimmt er an, daß das flüssige Phosphin ausschließlich an der Reaktion teilnahm. Aber unter den von ihm angewendeten Bedingungen zerfällt dies restlos in festen gelben Phosphor und PH_3 und nur das letztere reagiert mit dem Phenyldichlorphosphin, was die gleichen Kondensationsvorgänge ergibt, wie sie oben an den hier angestellten Versuchen schon beschrieben sind. Das von ihm beschriebene C_6H_5PPOH ist ein zufällig dieses Atomverhältnis ergebendes Adsorbat von Phenylphosphin und phosphenylier Säure an Phosphor, die während des Versuchs durch Hydrolyse bzw. auch Oxydation entstanden ist. Ein dem Diazobenzol entsprechendes Diphosphobenzol ist der von MICHAELIS dargestellte Körper unter keinen Umständen. In einer späteren Arbeit beschreibt er ein phenyliertes Derivat des festen „ P_4H_2 “ und zwar $C_6H_5P_4H$. Auch hier erhielt er ebenfalls eins der jetzt als Adsorbate anzusprechenden Kondensationsprodukte, dessen Formel er durch die Analysen und durch Oxydation in drei Moleküle Phosphorsäure und ein Molekül Phosphenylsäure beweist.

Zusammenfassung

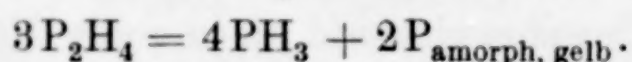
1. Durch Behandeln von PH_3 mit Br_2 , PBr_5 und PCl_5 gelang es unter den verschiedensten experimentellen Bedingungen nicht mit Sicherheit, die Existenz teilhalogenierter Phosphine nachzuweisen.

2. Eine Übertragung der von Stock entdeckten Reaktion von Halogenwasserstoff mit Silanen in Gegenwart von $AlCl_3$, wobei unter Wasserstoffentwicklung Halogensilane entstehen, auf die Chemie des Phosphors ist nicht möglich.

3. Eine Isolierung der Verbindungen vom Typus $R-\overset{H}{\underset{|}{P}}-\text{Halogen}$ gelang wegen eintretender Disproportionierung nicht. Als Endprodukte fanden sich Methylphosphoniumjodid und Phosphortrijodid, wodurch die schon von Stock vermutete Disproportionierungsgleichung bewiesen wird.

4. Mit Hilfe der Kondensation von Diphenylchlorphosphin mit PH_3 gelang es, ein gelbes, amorphes Produkt herzustellen, das 42%

seines Gewichts an adsorbierten phenylierten Phosphinen enthält. Die Aufarbeitung des Reaktionsprodukts beweist die Gleichung



5. Die in der Literatur beschriebenen Methyl- und Phenyl-derivate des festen „ P_{12}H_6 “ sind demnach keine chemischen Verbindungen, sondern Adsorbate von Methyl- und Phenylphosphinen an gelbem, amorphen Phosphor.

Herrn Prof. Dr. W. JANDER danken wir für seine wohlwollende Unterstützung, und der eine von uns für die Bereitstellung von Mitteln und die Überlassung eines Arbeitsplatzes, welche die Durchführung des experimentellen Teils gestatteten.

Frankfurt a. M., Institut für anorganische Chemie der Johann Wolfgang Goethe-Universität, im Oktober 1935.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. September 1936.

Über amphotere Oxydhydrate, die Lösungen ihrer hydrolysierenden Salze und ihre hochmolekularen Verbindungen

33. Mitteilung¹⁾

Die Phosphorwolframate und ihre Beziehungen zueinander

VON GERHART JANDER UND HANS BANTHIEN

I. Zusammenhang der Untersuchungen und Übersicht über die bearbeiteten Phosphorwolframate

Im Anschluß an die Untersuchungen²⁾, die an Lösungen der Phosphorsäure, der Wolframsäure und an phosphathaltigen Wolframatlösungen bei verschiedener $[H^+]$ zur Feststellung des Molekularzustandes der Säurereste (Anionen und Polyanionen) in diesen Lösungen durchgeführt worden sind, wurde eine präparative Untersuchung der aus solchen Lösungen bei verschiedener $[H^+]$ und bei verschiedenem Mengenverhältnis von Phosphorsäure und Wolframsäure zueinander kristallisiert zu erhaltenden Verbindungen vorgenommen. Hierbei konnten wir uns auf die Erkenntnisse stützen, die u. a. durch Diffusionsmessungen an phosphathaltigen Wolframatlösungen bezüglich der Bildungsweise phosphathaltiger Wolframsäurereste gewonnen worden waren. Auf Grund der Gesamtheit der Beobachtungen an phosphathaltigen Wolframatlösungen mußte geschlossen werden, daß an dem Aufbau der verschiedenen, komplexen, phosphathaltigen Wolframsäuren nur ganz bestimmte Bestandteile gewissermaßen als Einzelbausteine beteiligt sind.

Die Phosphorwolframate entstehen danach durch den Zutritt der verschiedenen Säuren, die in den Lösungen nachgewiesen werden konnten. Es sind das 1. die Phosphorsäure, 2. die Hexawolframsäure und 3. die 1-Phosphor-1-Hexawolframsäure. Unter welchen Bedingungen sich nun die in ihrer Zusammensetzung voneinander abweichenden Phosphorwolframate aus diesen Komponenten

¹⁾ 32. Mitteilung: Kolloidchem. Beih. 43 (1936), 295; 30. und 31. Mitteilung: Z. anorg. u. allg. Chem. 225 (1935), 162; 227 (1936), 65.

²⁾ G. JANDER u. K. F. JAHR, Kolloidchem. Beih. 41 (1935), 18ff. und 297ff.; G. JANDER u. H. BANTHIEN, Z. anorg. Z. allg. Chem. 225 (1935), 162.

bilden, und wie sich daraus eine „natürliche“ Systematik dieser Klasse von Heteropolyverbindungen ergibt, darüber wird im folgenden berichtet.

Die früher von anderen Forschern auf diesem Gebiet durchgeführten Untersuchungen¹⁾ konnten deswegen kein völlig befriedigendes Bild von dem Entstehen und dem Aufbau der Heteropolyverbindungen mit Wolframsäure und Phosphorsäure geben, weil bei ihnen einerseits die Beschaffenheit der Aufbaubestandteile, andererseits die genetischen Beziehungen dieser hochmolekularen anorganischen Stoffe in Lösung zueinander noch nicht so weitgehend wie jetzt bekannt waren. Gleichwohl aber bleiben die früheren Arbeiten, die in der nunmehr überholten Arbeitshypothese von MIOLATI, COPAUX und ROSENHEIM gipfelten, durch die Schaffung guter präparativer und analytischer Methoden für das Arbeitsgebiet von außerordentlich hohem Wert.

Aus der großen Zahl der in der Literatur beschriebenen Phosphorwolframate wurden von uns zunächst nur diejenigen für die vorliegende Untersuchung benutzt, die einer kritischen Prüfung in bezug auf ihre Einheitlichkeit standhielten. Die Schwierigkeiten, welche die Reindarstellung der verschiedenen Phosphorwolframate bietet, sind häufig nicht unerheblich. Im besonderen ist die Empfindlichkeit der Phosphorwolframate gegen eine Veränderung der $[H^+]$ in den Lösungen, aus denen sie gewonnen bzw. umkristallisiert werden (im folgenden kurz als „Darstellungslösungen“ bezeichnet) zu berücksichtigen. Die äußere Kristallform eines an und für sich einheitlichen Phosphorwolframats kann jedoch von Fall zu Fall verschieden sein, weil viele Phosphorwolframate je nach der Temperatur und der Konzentration der Darstellungslösungen in verschiedenen kristallisierenden Hydratformen auftreten. In der Tabelle 1 ist eine Zusammenstellung der erneut und kritisch von uns untersuchten Phosphorwolframate gegeben.

In der ersten Vertikalrubrik sind die Beschaffenheit der Darstellungslösung bezüglich des molaren Verhältnisses von Phosphat und Wolframat zueinander sowie Angaben bezüglich der Konzentration enthalten; in der zweiten Vertikalrubrik ist die $[H^+]$ der Mutterlauge angegeben, aus der die einzelnen Phosphorwolframate auskristallisierten. In der dritten Spalte sind die Summenformeln der jeweils erhaltenen Verbindungen eingetragen. Die kristalli-

¹⁾ Vgl. A. ROSENHEIM, „Heteropolysäuren“, in ABEGG-AUERBACH's Handbuch der anorg. Chemie IV, I, 2. Hälfte, 977 (Leipzig 1921).

Tabelle 1¹⁾

Ver- suchs- reihe	I Molares Verhältnis von Phosphat zu Wolframat u. Konzentration in der Darstellungslösung	II [H ⁺] der Mutterlauge	III Summenformeln nach den analytischen Befunden	IV Verhältnis v. Phosphor- säure zu Hexawolfram- säure in der Polyverbind.
1	1:3—1:6 (höchst konz.)	7,5—5,5	$3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{WO}_3 \cdot \text{aq}$	2:1
2	1:4—1:6 („ „)	4,5—4	$6\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\frac{1}{2}\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot \text{aq}$	3:2
3	4:1 („ „)	3—1	$3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 18\text{WO}_3 \cdot \text{aq}$	2:3
4	4:1 („ „)	3—1	Säure: $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 18\text{WO}_3 \cdot \text{aq}$	2:3
5	1:6—1:12 (verd. Lös.)	2—3	$10\text{BaO} \cdot 1\frac{1}{2}\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 30\text{WO}_3 \cdot \text{aq}$	3:5
6	1:6—1:12 (konz.)	1—0	$3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{WO}_3 \cdot \text{aq}$	1:2

sierenden Verbindungen sind wiederholt dargestellt, genau untersucht, analysiert und als reproduzierbar und in Übereinstimmung mit den entsprechenden in der älteren Literatur bereits beschriebenen Verbindungstypen gefunden worden. Es ergibt sich zunächst im großen ganzen einmal, daß um so wolframsäurereichere Phosphorwolframate auskristallisieren, je mehr in der Mutterlauge das Verhältnis von Phosphat zu Wolframat zugunsten des Wolframats verschoben ist (vgl. die Horizontalspalten 3—6 der Tabelle 1) und ferner je saurer die Mutterlauge ist. Weiterhin ist auf die bereits bekannte Tatsache hinzuweisen, daß alle Phosphorwolframate nur aus Lösungen auskristallisieren, deren $[\text{H}^+]$ zwischen 10^{-7} und 10^{-0} liegt, die also mehr oder weniger sauer sind.

Wie in den vorhergehenden Abhandlungen dargelegt und auch hier einleitend bereits erwähnt worden ist, existieren nun in wäßriger Lösung bezüglich der Wolframsäure in diesem Bereich der $[\text{H}^+]$ aber nur Anionen, welche sich von einer Hexawolframsäure, $\text{H}_6(\text{W}_6\text{O}_{21} \cdot \text{aq})$, ableiten. Diese Tatsache zusammen mit der Erscheinung, die aus der dritten Vertikalrubrik hervorgeht und besagt, daß bei den hier behandelten Phosphorwolframaten in den analytisch ermittelten Summenformeln die Anzahl von sechs Wolframtrioxydmolekülen zusammengekommen als kleinste Einheit, als einfachstes Vielfaches auftritt, legt die Annahme nahe, daß die Hexawolframsäure auch in die kristallisierten Phosphorwolframate als einheitlich zusammengehörender Baustein eingeht. Dementsprechend ist in die vierte Vertikalrubrik das Verhältnis von Phosphorsäure zu Hexawolfram-

¹⁾ Literaturangaben sowie eine große Zahl weiterer Phosphorwolframate finden sich in „GMELIN's Handbuch der anorg. Chemie“, 8. Aufl. (1933) Syst.-Nr. 54, S. 358ff.

säure in dem jeweils vorliegenden Salz eingetragen. Man sieht, daß die Phosphorsäure und die komplexe Hexawolframsäure zu zahlreichen Verbindungen noch höherer Ordnung zusammenzutreten vermögen, daß dies aber in relativ einfachen Zahlenverhältnissen zwischen den Extremen 2 Phosphorsäuren mit 1 Hexawolframsäure und 1 Phosphorsäure mit 2 Hexawolframsäuren geschieht.

Die tabellarische Übersicht gibt gleichzeitig ein „natürliches“ Einteilungsprinzip der Phosphorwolframate, das u. a. die bei ihrer Kristallisation in den Mutterlaugen herrschenden Verhältnisse berücksichtigt. Wie die erwähnten Faktoren ($[H^+]$ der Lösung, Mengenverhältnis der Einzelbestandteile zueinander, Konzentration und Temperaturbedingungen) im einzelnen die Bildung der Phosphorwolframate beeinflussen, das wird im nachfolgenden näher besprochen werden.

II. Besprechung der Bedingungen, unter denen die verschiedenen Phosphorwolframate aus bestimmten Lösungen auskristallisieren

Die Untersuchung¹⁾ des Molekularzustandes der Wolframsäure in wäßrigen Lösungen verschiedener $[H^+]$ hat gezeigt, daß im alkalischen Gebiet bis zur $[H^+]10^{-8}$ nur die bekannten Monowolframate (z. B. $Na_2WO_4 \cdot aq$) in Lösung sind. Überschreitet man durch Ansäuern den Wert der $[H^+]10^{-8}$, so findet in einem kurzen Übergangsgebiet zwischen 10^{-8} und 10^{-6} unter Verbrauch von H^+ -Ionen die Bildung der Hexawolframsäure statt, die als einziger²⁾ und äußerst stabiler Säurerest in dem Bereich der $[H^+]$ von 10^{-6} — $10^{-1,5}$ in Lösung vorhanden ist; sie ist z. B. mit der Diffusionsmethode und durch Messung der optischen Absorption immer wieder als einheitliche Hexawolframsäure identifiziert worden. An dieser Tatsache ändert das Vorhandensein von Phosphationen in den Wolframatlösungen nichts. Als Besonderheit, die für die Bildungsweise der komplexen Phosphorwolframate aber wichtig ist, tritt eine Vereinigung der Phosphationen mit den Hexawolframsäureresten ein, die sich im wesentlichen schon im Bildungsgebiet der Hexawolframsäure in dem Bereich der $[H^+]$ von 10^{-8} — 10^{-6} vollzieht und bei der $[H^+] 10^{-4}$ praktisch vollständig ist. Dieser Vorgang, der in einer vorhergehenden Veröffentlichung³⁾ ausführlich behandelt wurde, ist gleichbedeutend mit der Bildung einer 1-Phosphor-1-Hexawolframsäure in der Lösung.

¹⁾ G. JANDER u. K. F. JAHR, Kolloidchem. Beih. 41 (1935), 18.

²⁾ Vgl. hierzu jedoch die Z. anorg. u. allg. Chem. 225 (1935), 162 u. 163 gegebenen Ausführungen und Einschränkungen.

³⁾ G. JANDER u. H. BANTHIEN, Z. anorg. u. allg. Chem. 225 (1935), 162.

Im vorliegenden Zusammenhang ist noch auf eine wiederholt gemachte Beobachtung hinzuweisen. Bei der präparativen Darstellung der aus dem weniger sauren Gebiet auskristallisierenden Phosphorwolframate geht man am besten aus von einer infolge Hydrolyse schwach alkalisch reagierenden, gemeinsamen Auflösung des Alkaliphosphats und Alkaliwolframat im bestimmten Mengenverhältnis zueinander, welche erst nach ihrer Mischung mit Essigsäure, Perchlorsäure oder einer anderen geeigneten Säure auf die erforderliche $[H^+]$ oberhalb 10^{-7} gebracht wird. Versucht man von einem löslichen Alkalihexawolframat, z. B. dem bekannten Natriumparawolframat $Na_5(HW_6O_{21} \cdot aq)$ auszugehen, so bereitet die Darstellung der phosphatreicheren Phosphorwolframate größere Schwierigkeiten.

Wenn also die Hexawolframsäure als Aufbaubestandteil bei der Entstehung der Phosphorwolframate wesentlich beteiligt sein soll, dann kann man die Bildung von komplexen Phosphorwolframat nur in solchen Lösungen erwarten, die nach ihrer $[H^+]$ das Vorhandensein der Hexawolframsäure zulassen. In der Tat erhält man aus phosphathaltigen Wolframatlösungen erst vom Neutralpunkt ab und im sauren Gebiet die verschiedenen, komplexen Phosphorwolframate. Diese Feststellung gilt generell, also auch für die hier nicht besonders behandelten, wohl aber in der einschlägigen Literatur beschriebenen Phosphorwolframate.

Über die im vorhergehenden erläuterte Grundbedingung hinaus ist aber noch eine weitergehende Abhängigkeit der Zusammensetzung der Phosphorwolframate von der $[H^+]$ ihrer Darstellungslösungen zu erkennen. Wenn man Phosphat und Wolframat ($Na_2WO_4 \cdot aq$) im Verhältnis 1:6 in Lösung hat und diese Lösung verschieden stark ansäuert, so verschiebt sich mit Steigerung der $[H^+]$ das Verhältnis von Phosphorsäure zu Wolframsäure in den jeweils kristallisiert und rein zu erhaltenden Phosphorwolframat sprunghaft zugunsten der Wolframsäure. Drückt man das Verhältnis von Phosphorsäure zu Wolframsäure unter Zugrundelegen der Hexawolframsäure als Aufbaubestandteil aller dieser Verbindungen aus, so ergeben sich für die bei verschiedener $[H^+]$ erhaltenen Phosphorwolframate folgende einfache Zahlenverhältnisse (vgl. Tabelle 2 S. 134).

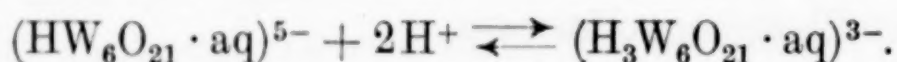
Es ist deutlich aus der Tabelle 2 zu ersehen, daß bei gleichbleibendem Verhältnis von Phosphorsäure zu Wolframsäure in den Darstellungslösungen mit steigender $[H^+]$ der Anteil der Hexa-

Tabelle 2

Zusammensetzung der Darstellungslösung	[H ⁺] der Dar- stellungslösung	Verhältnis von Phosphor- säure zu Hexawolframsäure in den erhaltenen Phosphor- wolframat
1 Mol Dinatriumphosphat, 6 Mole Natriumwolframat (Na ₂ WO ₄ · aq)	10 ⁻⁷ —10 ^{-5,5}	2 : 1
	10 ^{-4,5} —10 ⁻⁴	3 : 2
	10 ⁻³ —10 ⁻²	3 : 5
	10 ⁻¹ —10 ⁻⁰	1 : 2

wolframsäuremoleküle in den jeweils auskristallisierenden Phosphorwolframat immer mehr überwiegt.

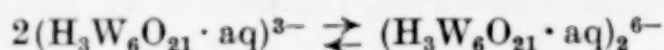
Dieser Vorgang steht offenbar im Zusammenhang mit einer durch die steigende [H⁺] bewirkten Veränderung der Struktur des Hexawolframsäuremoleküls. Betrachtet man das System der Wolframsäure für sich allein, d. h. in phosphatfreien Lösungen, so ergibt sich, wie unsere früheren Untersuchungen¹⁾ gezeigt haben, daß die im sauren Gebiet von der [H⁺] 10⁻⁶—10^{-1,5} allein beständige Hexawolframsäure etwa bei der [H⁺] 10⁻⁴ unter erneutem Verbrauch von H⁺-Ionen in ein saureres Hexawolframation übergeht. Die folgende Formulierung, die auf Grund von Diffusionsmessungen, Leitfähigkeitstitrations, thermometrischen Titrations und auf Grund von Messungen der Lichtabsorption aufgestellt ist, gibt ein Bild des Vorganges in der Lösung:



Überschreitet die [H⁺] der Lösung den Wert 10⁻⁴, so verschiebt sich das Gleichgewicht mehr und mehr auf die rechte Seite. Mit diesem Übergang des weniger sauren Anions der Hexawolframsäure in das stärker saure müssen aber auch gewisse strukturelle Veränderungen Hand in Hand gehen²⁾.

¹⁾ G. JANDER, W. HEUKESHOVEN u. K. F. JAHR, Z. anorg. u. allg. Chem. 187 (1930), 60; 208 (1932), 145; Kolloidchem. Beih. 41 (1935), 18ff.

²⁾ Von dem Anion (HW₆O₂₁ · aq)⁵⁻ leiten sich nämlich die zahlreichen bekannten Parawolframate Alk₅(HW₆O₂₁ · aq) · xH₂O ab, die eindeutig Hexawolframate sind. Oberhalb der [H⁺] 10⁻⁴ sind in verdünnteren Lösungen bis zu einer [H⁺] 10^{-1,5} auch nur die Anionen einer Hexawolframsäure nachweisbar. In hochkonzentrierten Wolframatlösungen dieser [H⁺] jedoch muß — wenigstens teilweise — gemäß dem Reaktionsschema



ein Gleichgewichtszustand zwischen den saureren Anionen der Hexawolframsäure und denen einer Dihexawolframsäure angenommen werden. Aus solchen Lösungen können nämlich bei geeigneten Versuchsbedingungen die „Metawolframate“

Es ist darauf hingewiesen worden, daß das Vorhandensein von Phosphationen in Wolframatlösungen an den Reaktionen des Wolframsäuresystems in bezug auf die Molekulargröße der Wolframsäure nichts ändert. Jedenfalls ergibt sich aus den Diffusionsmessungen an phosphathaltigen Wolframatlösungen nichts, was darauf hindeutet. Lediglich tritt, wie bereits angedeutet, als besondere und neue Reaktion die Vereinigung der Hexawolframsäure und der Phosphorsäure im Bereich der $[H^+]$ von 10^{-7} — 10^{-4} unter Bildung einer 1-Phosphor-1-Hexawolframsäure in Erscheinung. Überschreitet man aber in einer phosphathaltigen Wolframatlösung die $[H^+]$ 10^{-4} , so stellen sich — natürlich auch in Abhängigkeit von dem Mengenverhältnis von Phosphorsäure zu Hexawolframsäure — neue Gleichgewichte ein, in denen das zweite Anion der Hexawolframsäure $(H_3W_6O_{21} \cdot aq)^{3-}$ eine Rolle spielen muß. Wie ein Blick auf die Tabelle 2 lehrt, entstehen nunmehr komplexe Phosphorwolframate, welche weiterhin reicher an Hexawolframsäure sind. Ist also das Verhältnis von Phosphorsäure zu Hexawolframsäure in der Lösung gleich oder gar größer als 1 : 1, so muß ein Teil der bereits gebildeten 1-Phosphor-1-Hexawolframsäure wieder Phosphorsäure abspalten. Es hat also danach den Anschein, als ob die im saureren Gebiet der $[H^+]$ beständigen Anionen der Hexawolframsäure $(H_3W_6O_{21} \cdot aq)^{3-}$ sich in anderen Mengenverhältnissen und in anderer Weise mit der Phosphorsäure verbinden als die im weniger sauren Bereich der $[H^+]$ beständigen Anionen der Hexawolframsäure $(HW_6O_{21} \cdot aq)^{5-}$.

Die an Hexawolframsäure ärmeren Phosphorwolframate bilden sich in Abhängigkeit von dem Mengenverhältnis von Phosphat zu Wolframat und der $[H^+]$ in der Lösung ohne deutlich erkennbare chemische Reaktion der Komponenten und kristallisieren aus der Lösung aus. Die Gesamtheit der Beobachtungen bei der präparativen Darstellung, bei der Auflösung z. B. zum Zwecke ihrer Analyse und bezüglich ihres sonstigen Verhaltens sprechen für diese Annahme. Sie bilden sich wohl in ähnlicher Weise aus den Komponenten (Phosphat und Hexawolframat oder Phosphat und 1-Phosphorsäure-1-Hexawolframat) wie z. B. die Alaune aus Alkalisulfat

$Alk_6[(H_3W_6O_{21} \cdot aq)_2] \cdot xH_2O$ kristallisieren, aus deren gesamten Verhalten (Analogie zu den Heteropolywolframat) zu folgern ist, daß sie Salze einer Dihexawolframsäure sind. Außerdem spricht eine schwache Verschiebung der optischen Absorption im ultravioletten Teil des Spektrums für die Annahme einer gewissen strukturellen Veränderung. Vgl. Z. anorg. u. allg. Chem. 187 (1930), 60; 225 (1935), 162.

und Aluminiumsulfat. Diese an Hexawolframsäure ärmeren Phosphorwolframate sind weiß wie ihre Komponenten. Zwar nicht für die Lösungen der Phosphorwolframate, wohl aber für die Lösungen der ganz analogen Phosphormolybdate konnte nachgewiesen werden¹⁾, daß die Gegenwart von Phosphationen das Absorptionsspektrum der Hexamolybdänsäure-Ionen bis herauf zu einer $[H^+]$ von etwa 10^{-2} nicht wesentlich beeinflußt.

Anders liegen die Verhältnisse bei den an Hexawolframsäure reicheren Phosphorwolframaten, welche sich aus wäßrigen Lösungen höherer $[H^+]$ ausscheiden. Das ist besonders augenfällig bei der in der 3. und 4. Horizontalspalte der Tabelle 1 (S. 131) aufgeführten 2-Phosphor-3-Hexawolframsäure und ihren Salzen zu beobachten. Diese Säure (die in der einschlägigen Literatur bisher als 1-Phosphor-9-Wolframsäure bezeichnet worden ist) und auch ihre Salze sind nämlich intensiv gelb gefärbt, während sowohl die Hexawolframsäure als auch die Phosphorsäure ungefärbt sind. Sie ist deswegen auch „Luteophosphorwolframsäure“ genannt worden. Nun ist aber früher²⁾ folgendes festgestellt worden: Spielen sich in den Lösungen hydrolysierender Salze Aggregationsprozesse ab, die unter Kondensation, d. h. unter Austritt von Wasser und unter Ausbildung von Sauerstoffbrücken verlaufen, so verraten sich diese Konstitutionsänderungen durch charakteristische Verschiebungen in den Absorptionsspektren der Lösungen. Je höher molekular, je weitgehender „kondensiert“ nämlich die in der Lösung jeweils beständigen Hydrolyseprodukte sind, um so mehr verschiebt sich der Beginn der Lichtabsorption nach längeren Wellen hin und um so flacher und ausgeglichener wird der Verlauf der optischen Absorptionskurven im Vergleich zu denen der weniger hydrolysierten und niedriger molekularen Glieder. Diese Erscheinung, die sich je nach dem vorliegenden Stoff sowohl im sichtbaren wie im ultravioletten Teil des Spektrums abspielen kann, bietet also ein willkommenes Hilfsmittel zur Feststellung noch unbekannter Aggregationsvorgänge.

Auch die Art der Versuchsbedingungen, welche bei der präparativen Darstellung von Salzen der 2-Phosphor-3-Hexawolframsäure einzuhalten sind, ferner die Beobachtungen, welche bei der Vorbereitung dieser Verbindungen zur Analyse gemacht werden, sprechen

¹⁾ G. JANDER u. H. WITZMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. **215** (1933), 318; G. JANDER u. K. F. JAHR, Kolloidchem. Beih. **41** (1934), 313.

²⁾ G. JANDER u. TH. ADEN, Z. phys. Chem. (A) **144** (1929), 197; G. JANDER u. K. F. JAHR, Kolloidchem. Beih. **41** (1934), 12.

dafür, daß die Reaktionspartner unter Kondensation zusammengetreten sind. Man muß nämlich die Auflösung von 1 Mol Wolframat in wenig Wasser mit 4 Molen konzentrierter Phosphorsäure versetzen und mehr als eine Stunde lang kochen. Dabei wird eine Temperatur von 108° erreicht; die $[H^{+}]$ der Lösung ist etwa 10^{-1} bis 10^{-0} . Im Laufe des Kochens färbt sich die Lösung tief grünlich-gelb. Der Vorgang der Bildung dieser 2-Phosphor-3-Hexawolframsäureverbindungen aus Phosphorsäure, Hexawolframsäure und 1-Phosphor-1-Hexawolframsäure erfolgt also in hochkonzentrierter Lösung, die sauer ist und Kochtemperatur besitzt. Diese abweichenden Bildungsbedingungen führen offenbar zu einem besonders komplexen Aufbau dieser „Luteophosphorwolframsäure“. Daher treten auch bei der Analyse z. B. des Ammoniumsalzes $3(NH_4)_2O \cdot P_2O_5 \cdot 18WO_3 \cdot 14H_2O$ besondere Schwierigkeiten auf. Das Salz läßt sich nicht sofort durch einfaches Auflösen in Wasser oder wäßrigem Ammoniak in Phosphat und Hexawolframat bzw. Phosphat und normales Monowolframat spalten, wie das bei sämtlichen anderen Phosphorwolframat-Verbindungen der Fall ist. Es ist zur Zerlegung vielmehr Kochen der Lösung mit Natronlauge erforderlich.

Gleichwohl aber erfolgt in verdünnter, kalter, wäßriger Lösung bei längerem Stehen die Aufspaltung in Hexawolframsäure und 1-Phosphor-1-Hexawolframsäure auch von selbst. Mit einer in bezug auf WO_3 0,1 molaren Lösung des oben genannten Ammoniumsalzes der 2-Phosphor-3-Hexawolframsäure, welche obendrein noch 1-molar an Natriumperchlorat war, wurden Diffusionsversuche und zwar gegen 1-molare Natriumperchloratlösungen angestellt. Die $[H^{+}]$ der Auflösung war $10^{-4.5}$. Aus 4 Diffusionsversuchen ergab sich für die Wolframsäure ein Mittelwert des Diffusionskoeffizienten $D_{10} \cdot z = 0,23$ und für die Phosphorsäure auch wieder $D_{10} \cdot z = 0,23$. Das sind die für den vorliegenden Bereich der $[H^{+}]$ charakteristischen Diffusionskoeffizienten der Hexawolframsäure und der gewichtsmäßig von ihr nicht sehr verschiedenen 1-Phosphor-1-Hexawolframsäure.

Alle die geschilderten Erscheinungen werfen ein klares Licht auf die Bildung der 2-Phosphor-3-Hexawolframsäure aus ihren Komponenten und auf die genetischen Beziehungen der Isopolywolframsäuren und Heteropolywolframverbindungen in Lösung zueinander.

Ganz entsprechend liegen die Verhältnisse bei der 1-Phosphor-2-Hexawolframsäure und ihren Salzen, dem bekanntesten Vertreter der komplexen Phosphorwolframsäuren, welcher in der früheren einschlägigen Literatur meist als 1-Phosphor-12-Wolframsäure

bezeichnet worden ist und ein Analogon der 1-Phosphor-2-Hexamolybdänsäure vorstellt, deren saures Ammoniumsalz zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung der Phosphorsäure vielfach benutzt wird. Während aber die 1-Phosphor-2-Hexamolybdänsäure im Gegensatz zu ihren farblosen Komponenten gelb gefärbt ist und die besprochene Kondensationserscheinung deutlich erkennen läßt, sind die 1-Phosphor-2-Hexawolframsäure und ihre Salze wie die Komponenten noch ungefärbt. Die Verschiebung der optischen Absorption reicht noch nicht bis ins sichtbare Gebiet hinein.

Die gekennzeichnete Sonderstellung der an Hexawolframsäure reicheren Phosphorwolframsäuren wie der 1-Phosphor-2-Hexawolframsäure und der gelben 2-Phosphor-3-Hexawolframsäure innerhalb der Phosphorwolframate ergibt sich auch aus der Tatsache, daß diese beiden Säuren mit Äther und anderen sauerstoffhaltigen organischen Molekülen schwere öartige Anlagerungsverbindungen bilden, die an Hexawolframsäure ärmeren Phosphorwolframsäureverbindungen aber nicht. Es scheint so, als ob diese Fähigkeit nur den „kondensierten“ Heteropolywolframsäuren zukommt.

III. Die Darstellung, Analyse und Eigenschaften der einzelnen Phosphorwolframate

Obwohl die meisten der im nachfolgenden spezieller behandelten Phosphorwolframate bereits in der chemischen Literatur¹⁾ beschrieben oder wenigstens erwähnt worden sind, so war es doch notwendig, ihre Darstellung, Analyse und Eigenschaften genau zu überprüfen und nachzusehen, wie weit die Phosphorwolframate tatsächlich im Einklang stehen mit der im vorhergehenden entwickelten Systematik. Wie man erkennen wird, ist keine Polyverbindung gefunden worden, welche im Widerspruch zu unseren Anschauungen steht, im Gegenteil, auch die phosphorsäurereicheren Phosphorwolframate, welche sich in die bisher vertretenen Anschauungen über den Aufbau und die Konstitution der Heteropolyverbindungen recht schlecht einfügen wollten, reihen sich ausnahmslos in die neue Systematik ein.

Andererseits haben uns die präparativen Untersuchungen gezeigt, daß manche bisher in der Literatur als definierte Phosphorwolframate angeführten Verbindungen einer kritischen Nachprüfung nicht standzuhalten vermögen. Denn die Herstellung wirklich

¹⁾ C. SCHEIBLER, Ber. 5 (1872), 801; F. KEHRMANN, Z. anorg. Chem. 1 (1892), 431; Ber. 20 (1887), 1806; W. GIBBS, Am. Chem. Journ. 2 (1880—1881), 217; E. PÉCHARD, Compt. rend. 109 (1889), 301; Ann. chim. phys. (6) 22 (1891), 187, 219; A. ROSENHEIM u. J. JAENICKE, Z. anorg. Chem. 100 (1917), 304.

analysenreiner und einheitlich kristallisierter Verbindungen dieser Klasse gelingt — wie erwähnt — nur unter großen Schwierigkeiten. Ferner ist die Analysierung¹⁾ dieser Substanzen dadurch erschwert, daß kleine Mengen Phosphorsäure neben sehr großen Mengen Wolframsäure bestimmt werden müssen. Die Verhältniszahlen von $P_2O_5:WO_3$ lassen sich bei den phosphorsäurereicheren Phosphorwolframat, in denen das Verhältnis von $P_2O_5:WO_3$ gewichtsmäßig angenähert 1:10 bis 1:20 ist, analytisch noch recht gut abgrenzen. Schwieriger wird die Bestimmung des Verhältnisses von $P_2O_5:WO_3$ in den wolframsäurereichen und kondensierten Verbindungen, bei denen das Verhältnis der Gewichte von Phosphorsäure zu Wolframsäure bis auf 1:40 kommt. Z. B. ergibt die Analyse der sehr bekannten Phosphorwolframsäure fast nie den theoretischen Wert für das Verhältnis $P_2O_5:24WO_3$. Vielmehr sind Schwankungen der Wolframsäurewerte zwischen 23—25 WO_3 (bezogen auf $P_2O_5 = 1$) selbst bei bestem Analysieren durchaus möglich. Im allgemeinen ist festzustellen, daß bei sorgfältigem Arbeiten die Übereinstimmung der Phosphorsäurewerte eine sehr gute ist, während die Wolframsäurewerte nicht unerheblich schwanken können. Die Temperatur, bei der die aus neutraler Lösung als Merkurowolframat gefällte Wolframsäure zu Wolframtrioxyd verglüht wird, darf auf keinen Fall 800° überschreiten; die Glühdauer selbst ist dabei möglichst kurz zu halten, da sonst Gewichtsverluste eintreten, die teils auf Sinterung und Bildung niederer Oxyde, teils auf Verdampfung (oberhalb 800°) zurückzuführen sind.

Sämtliche Präparate wurden auf direktem Wege aus Monowolframat $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ p. A. und Dinatriumphosphat $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ p. A. hergestellt.

IIIa. Die Alkali-2-Phosphor-1-Hexawolframate

Dieser phosphorsäurereichste aller Phosphorwolframattypen ist von KEHRMANN und MELLET²⁾ beschrieben worden. Er entsteht nach ihren Angaben durch Ansäuern einer heißen Lösung von 3 Molen $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ und 1 Mol $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ mit Eisessig bis zur neutralen Reaktion. Nach dem Abfiltrieren eines leichten Niederschlages tritt bei niedriger Temperatur im Verlauf mehrerer Tage und Wochen eine Kristallisation ein. Aus möglichst wenig

¹⁾ G. JANDER u. H. BANTHIEN, Z. anorg. u. allg. Chem. **225** (1936), 171.

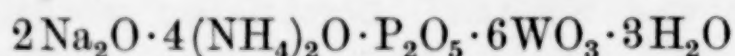
²⁾ F. KEHRMANN, Z. anorg. Chem. **1** (1892), 439; F. KEHRMANN u. R. MELLET, Helv. chim. Acta **5** (1922), 942; **6** (1923), 445.

Wasser läßt sich die erhaltene Substanz umkristallisieren. Die Angaben KEHRMANN's und MELLET's konnten von uns durchaus bestätigt werden. Es gelang uns, eine einfachere Darstellungsmethode für diesen Salztyp zu finden.

Ein konzentriertes Lösungsgemisch von 3—6 Molen Natriumwolframat und 1 Mol Dinatriumphosphat wird mit verdünnter Salzsäure, verdünnter Salpetersäure oder verdünnter Perchlorsäure auf eine $[H^+]$ von 10^{-6} — 10^{-5} eingestellt. Die Lösung wird auf dem Wasserbad noch etwas eingeeengt und nach dem Abkühlen bis auf 45° bei dieser Temperatur in einem Scheidetrichter mit Aceton langsam versetzt. Dabei fällt ein farbloses, schweres Öl aus. Dieses Öl wird abgelassen und auf dem Wasserbad eingedampft. Die zurückbleibende Kristallmasse löst sich in ganz wenig Wasser. Es entsteht eine hochviskose Lösung, die aber nur bei sehr langer Wartezeit zur Kristallisation zu bringen ist. Durch Zugabe von Ammonnitrat zu der heißen wäßrigen hochviskosen Lösung jedoch erhält man beim Abkühlen eine augenblickliche Kristallisation sehr langgestreckter Kristalle, die nach dem Abfiltrieren mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen werden. Das Verhältnis von Phosphorsäure zu Wolframsäure ist in dieser besonders einheitlich kristallisierenden Verbindung stets 2 : 6. Für diese Verbindung ergab die Analyse der über Phosphorpentoxyd vorgetrockneten Substanzen folgende Werte:

	Gefunden in %			Mittelwert in %	Berechnet in %
P_2O_5	7,6	7,62	7,62	7,61	7,4
WO_3	72,35	72,0	72,2	72,18	72,6
$(NH_4)_2O$	10,8	10,6	—	10,7	10,8
H_2O	2,5	—	—	2,5	2,8
Na_2O	7,0	—	—	7,0	6,5

Aus den Mittelwerten ergibt sich folgende Summenformel



Von den 2-Phosphor-1-Hexawolframaten kristallisieren scheinbar nur die Alkali- und Ammoniumsalze. Aus der konzentrierten Lösung der Alkalisalze lassen sich mit Bariumchlorid nur amorph erscheinende voluminöse Niederschläge fällen. Mit Silbernitrat erhält man eine durchscheinende, gelartige Masse. Der Geschmack der Alkali-2-Phosphor-1-Hexawolframate ist stark süß. Die hochviskosen konzentrierten Lösungen erinnern sehr an Zuckerlösung. Eine freie

Säure gibt es von diesen Verbindungen nicht, da sich selbst bei geringem Säurezusatz schon ein wolframsäurereicheres Phosphorwolframat bildet.

IIIb. Das 12-Natrium-3-Phosphor-2-Hexawolframat $\cdot 6\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\frac{1}{2}\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Das Verfahren zu seiner Darstellung ist ähnlich dem der Darstellung der 2-Phosphor-1-Hexawolframate. Eine konzentrierte, kalte Lösung von 1 Mol Dinatriumphosphat und 4 Molen Natriumwolframat wird mit Salpetersäure auf die $[\text{H}^+]$ 10^{-4} eingestellt. Die auf 40° erwärmte Lösung wird im Schütteltrichter mit reinem Aceton behandelt. Das ausfallende acetonhaltige Öl wird abgelassen und auf dem Wasserbad eingedampft. Der klebrige Rückstand wird in Wasser gelöst und noch einmal mit Aceton ausgeschüttelt, das Öl wieder eingedampft und mit möglichst wenig Wasser gelöst. Nach dem Animpfen der Lösung erfolgt unter Eiskühlung alsbald eine Kristallisation einheitlicher, wahrscheinlich trikliner Kristalle, die abfiltriert und mit ganz wenig Eiswasser gewaschen werden. Die Kristalle laufen dabei leicht zu einem Brei zusammen, aus dem, in angefeuchtem Zustande, meistens sehr rasch wieder größere Kristalle gebildet werden. Die Analyse der etwas vorgetrockneten Kristalle ergibt die Formel: $6\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\frac{1}{2}\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$.

	Na_2O in %	P_2O_5 in %	WO_3 in %	H_2O in %
Berechnet . . .	10,1	5,8	76	8,26
Gefunden . . .	10,05	5,83	75,75	8,365

Diese Verbindung ist ein 3-Phosphor-2-Hexawolframat. Sie ist durch Vereinigung eines 2-Phosphor-1-Hexawolframatmoleküls mit einem 1-Phosphor-1-Hexawolframatmolekül entstanden zu denken.

IIIc. Darstellung des 10-Barium-3-Phosphor-5-Hexawolframats

Eine Lösung von 6—12 Mol Natriumwolframat und 1 Mol Dinatriumphosphat in der gewichtsmäßig 10fachen Menge Wasser wird mit 2 n-Salzsäure auf eine $[\text{H}^+]$ von $10^{-2,5}$ eingestellt. Als Indikator dient der Umschlag von Kongorot nach Blau. Die Lösung wird auf 90° erhitzt und langsam unter Rühren mit reichlich Bariumchlorid versetzt. Nach dem Erkalten setzt eine langsame und einheitliche Kristallisation ein. Die Kristalle werden nach der Filtration mit reichlich kaltem Wasser gewaschen. Die oft wiederholte Analyse der lufttrockenen Kristalle ergibt im Mittel folgende Zusammensetzung:

	10 BaO in %	1½ P ₂ O ₅ in %	30 WO ₃ in %	73,5 H ₂ O in %
Berechnet . . .	15,2	2,12	69,4	13,2
Gefunden . . .	15,0	2,095	68,25	13,25

Die Analysen ergeben ein Verhältnis von P₂O₅ zu WO₃ = 1,5 : 30. Das bedeutet, daß 3 Moleküle Phosphorsäure mit 5 Molekülen Hexawolframsäure zusammengetreten sind. Als Bausteine dieser Verbindung sind 3 Moleküle 1-Phosphor-1-Hexawolframsäure und 2 Moleküle Hexawolframsäure anzunehmen.

Dieselbe Verbindung ist schon von W. GIBBS¹⁾ beschrieben worden. Abweichend von seinen Angaben ist der von uns etwas höher gefundene Basengehalt und die Tatsache, daß sich die Verbindung weder aus reinem Wasser noch aus Wasser von der Azidität der Mutterlauge, aus der die Verbindung schön auskristallisiert, erhalten wurde, umkristallisieren läßt, ohne daß eine Veränderung der Substanz eintritt.

III d. Das „Ammonium-Luteophosphorwolframat“ 6-Ammonium-2-Phosphor-3-Hexawolframat

Zur Herstellung dieses gelben Phosphorwolframats sind besondere Versuchsbedingungen einzuhalten, die in ihren Grundzügen auf die Angaben KEHRMANN's²⁾ und ROSENHEIM's³⁾ zurückgehen.

Ein Mol Natriumwolframat wird in heißem Wasser gelöst. Dazu werden 4 Mole Phosphorsäure als konzentrierte Lösung (D 1,7) und noch etwa 100 cm³ Wasser hinzugegeben. Unter Rühren wird die Lösung 4 Stunden lang gekocht, wobei die Siedetemperatur der Lösung bei richtiger Einhaltung des Wassergehaltes bei 108°C liegt. Nach Beendigung des Kochprozesses wird während des Abkühlens festes Ammoniumchlorid zugegeben, bis das Ammoniumsalz der Luteophosphorwolframsäure völlig ausgefallen ist. Die vorher grün-gelbe Lösung ist dann entfärbt. Das abgesaugte gelbe Salz wird in heißem Wasser gelöst und erneut mit konzentrierter Ammonchloridlösung gefällt. Das abgesaugte Salz wird gewaschen und dann zweimal aus Wasser umkristallisiert, wobei jedesmal die ersten Anteile der Kristallisation verworfen werden müssen. Zur Analyse werden die grünlichgelben Kristalle⁴⁾ auf der Zentrifuge von der Mutterlauge

¹⁾ W. GIBBS, Am. Chem. Journ. 2 (1880—1881), 281.

²⁾ F. KEHRMANN, Ber. 20 (1887), 1808; Z. anorg. Chem. 1 (1892), 432.

³⁾ A. ROSENHEIM u. J. JAENICKE, Z. anorg. Chem. u. allg. 101 (1917), 261.

⁴⁾ L. DUPARC u. F. PEARCE, Bull. Soc. min. 18 (1895), 42; Z. Kristallogr. 27 (1897), 612; vgl. auch GROTH, 2, 864, 879; L. PAULING, Journ. Am. chem. Soc. 51 (1929), 2879; H. WU., Journ. of Biol. Chem. 43 (1920), 199.

befreit. Die Verbindung hat die Zusammensetzung: $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 18\text{WO}_3 \cdot 14 \text{ aq.}$

	Gefunden in %		Mittelwert in %	Berechnet in %
$(\text{NH}_4)_2\text{O}$	3,38	3,36	3,37	3,3
P_2O_5	3,05	2,97	3,01	3,0
WO_3	88,17	88,45	88,31	88,4
Glühverlust	8,25	—	—	—
H_2O	4,88	—	4,88	5,3

Die Verbindung ist das Ammoniumsalz einer 2-Phosphor-3-Hexawolframsäure. Sie entsteht durch den Zusammentritt von 2 Molekülen 1-Phosphor-1-Hexawolframsäure und 1 Molekül Hexawolframsäure unter starker Kondensation, welche durch die hohe Temperatur, Konzentration und $[\text{H}^+]$ der Darstellungslösung bewirkt wird. Wie bei allen Darstellungsmethoden muß das Phosphat schon vor der Überschreitung des Neutralpunktes vorhanden sein. Der in dem vorliegenden Falle sehr große Überschuß an Phosphat in der Darstellungslösung verhindert die Bildung der 1-Phosphor-2-Hexawolframsäure, obwohl die hohe $[\text{H}^+]$ von 10^{-1} — 10^{-0} sonst die Bildung der 1-Phosphor-2-Hexawolframsäure bei Anwesenheit geringerer Mengen an Phosphat in der Darstellungslösung erwarten läßt. Eine neue Darstellungsmethode führt leichter zu der eben beschriebenen Verbindung. 1 Mol Natriumwolframat wird mit 3 Molen Dinatriumphosphat in heißem Wasser gelöst, mit Salzsäure bis auf Kongoblau angesäuert und 2 Stunden gekocht. Die grüngelbe Lösung wird dann mit ein paar Tropfen konzentrierter Salpetersäure versetzt und noch heiß mit Ammonchlorid gefällt. Das ausgefallene Salz wird bei 35° der Mutterlauge abgesaugt und sofort aus Wasser umkristallisiert. Das Kristallisat wird wiederum in Wasser gelöst und mit Ammonchlorid fraktioniert gefällt. Die letzten Fraktionen enthalten das reinste Produkt, welches nach einmaligem Umkristallisieren aus Wasser analysenrein ist.

Zur Analyse muß — wie bereits erwähnt — die Verbindung zunächst in 1 n-Natronlauge 15 Minuten erhitzt werden. Die Lösung wird dann mit Salpetersäure neutralisiert und darauf mit 2 n-Ammoniak versetzt. Die Fällung eines reinen Magnesium-Ammoniumphosphats erfolgt dann im Analysengange ohne Schwierigkeit mit Magnesium-Ammoniumnitratlösung in der Siedehitze.

**III e. Die 1-Phosphor-1-Hexawolframsäure $P_2O_5 \cdot 12WO_3 \cdot aq$
und die 1-Phosphor-2-Hexawolframsäure $P_2O_5 \cdot 24WO_3 \cdot aq$**

Bei der Suche nach einer Phosphorwolframsäure $P_2O_5 \cdot 12WO_3 \cdot aq$ oder eines entsprechenden 1-Phosphor-1-Hexawolframats wurde eine Darstellungsmethode benutzt, die von PÉCHARD für dieses und andere Phosphorwolframate angegeben wurde. Das Verfahren PÉCHARD's¹⁾ beruht auf der Vereinigung berechneter Mengen Metawolframsäure und Phosphorsäure. Es wurde aus reinem Bariummetawolframat mit Schwefelsäure eine sehr reine Metawolframsäurelösung hergestellt. Die Metawolframsäurelösung enthielt 140 g WO_3 im Liter. Durch sorgfältige Untersuchung wurde festgestellt, daß sich noch Spuren Barium neben einer Menge von etwa 120 mg Sulfat auf 140 g WO_3 in der Lösung befanden. Es ist unmöglich, sämtliches Barium oder Sulfat aus der Lösung zu entfernen. Wegen der späteren Phosphatbestimmung zogen wir den kleinen Überschuß an Schwefelsäure einer größeren Menge an Bariumionen vor, weil das Barium bei der Fällung des Magnesium-Ammoniumphosphats mit ausfällt und die Phosphatwerte erhöht.

Es zeigte sich, daß sich nach dem Vermischen der Metawolframsäurelösung und Phosphorsäurelösung im molaren Verhältnis 1 P_2O_5 : 12 WO_3 und nach dem von PÉCHARD vorgeschriebenen Eindampfen der Lösung immer nur eine Säure von der Zusammensetzung $P_2O_5 \cdot 24WO_3 \cdot aq$, also die kondensierte, normale 1-Phosphor-2-Hexawolframsäure erhalten läßt. Das Verfahren wurde bei verschiedenem Mengenverhältnis von Phosphorsäure zu Metawolframsäure ausprobiert, ohne daß es gelang, die von PÉCHARD beschriebene Säure $P_2O_5 \cdot 12WO_3 \cdot aq$ zu erhalten. Das Verfahren PÉCHARD's eignet sich danach nicht zur Herstellung verschiedener Phosphorwolframate, sondern nur zur Herstellung der 1-Phosphor-2-Hexawolframsäure ($P_2O_5 \cdot 24WO_3 \cdot aq$).

Diese letztere Komplexsäure und ihre zahlreichen Salze sind so häufig Gegenstand eingehender Untersuchung zahlreicher Forscher²⁾ gewesen, daß wir von einer nochmaligen Darstellung, Analyse und Prüfung dieser Heteropolyverbindungen im vorliegenden Zusammenhang absehen konnten. Aus allem geht hervor, daß die 1-Phosphor-

¹⁾ E. PÉCHARD, Ann. chim. phys. (6) **22** (1891), 241, 245; H. DUFET, Bull. Soc. min. **13** (1890), 202; Z. Kristallogr. **21** (1893), 274; GROTH, **1**, 132.

²⁾ Vgl. z. B. A. ROSENHEIM, „Heteropolysäuren“ in ABEGG-AUERBACH's Handb. d. anorg. Chemie Bd. IV, Teil I, 2. Hälfte (1921), S. 977.

12-Wolframsäure als eine 1-Phosphor-2-Hexawolframsäure anzusehen ist und daß auch sie sich in die hier gegebene Systematik widerspruchslos einreicht.

IV. Zusammenfassung

Es wird gezeigt, daß alle Phosphorwolframate aus folgenden drei Einzelbestandteilen aufgebaut werden: der Phosphorsäure, der Hexawolframsäure und der 1-Phosphor-1-Hexawolframsäure. Es werden ferner die allgemeinen und speziellen Bedingungen eingehend besprochen, welche auf die Zusammensetzung dieser einheitlich und kristallisierend zu erhaltenden Phosphorwolframate von Einfluß sind: Mengenverhältnis von Phosphat und Wolframat in der Mutterlauge zueinander, ihre Konzentration und die $[H^+]$ und Temperatur der Lösung. Endlich wird eine natürliche Systematik dieser Heteropolyverbindungen entwickelt.

Greifswald, *Chemisches Institut der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 16. September 1936.

Beiträge zur Chemie des Germaniums

17. Mitteilung

Über das elektrochemische Verhalten des Germaniums

VON ROBERT SCHWARZ, FRITZ HEINRICH und ERIKA HOLLSTEIN

Mit 2 Figuren im Text

Über das elektrochemische Verhalten des Germaniums ist noch verhältnismäßig wenig bekannt. CL. WINKLER¹⁾ gab an, daß sich das Metall aus einer ammoniakalischen Ammoniumtartratlösung nur unvollkommen und nicht festhaftend auf der Platinelektrode abscheiden läßt.

Vor einiger Zeit stellten U. C. TAINTON und C. T. CLAYTON²⁾ fest, daß die Stromausbeute bei der elektrolytischen Zinkraffination schon bei einem Gehalt von 1 mg Ge/Liter stark herabgesetzt wird, und daß bei einem Gehalt von 2 mg Ge/Liter überhaupt keine Zinkabscheidung mehr erfolgt, da die Wasserstoffüberspannung zu niedrig wird. J. IVAN HALL und ALFRED E. KÖNIG³⁾ bestimmten deshalb die Potentialwerte von Germaniumelektroden in verschiedenen, vor allem zinksulfathaltigen Lösungen, sowie die Überspannung des Wasserstoffs an Germaniumelektroden.

1. Potentialmessungen mit Germaniumelektroden

Die Versuche von HALL und KÖNIG haben wir unter Verwendung verschiedenartiger Germaniumelektroden wiederholt. Wir haben ferner versucht, das Normalpotential des Germaniums in germaniumionenhaltiger Lösung zu bestimmen, mußten aber, um das Endergebnis sogleich vorweg zu nehmen, feststellen, daß sich in keinem Falle konstante und reproduzierbare Werte erzielen lassen.

¹⁾ CL. WINKLER, Z. prakt. Chem. **34** (1886), 208; Z. analyt. Chem. **26** (1887), 359.

²⁾ U. C. TAINTON u. C. T. CLAYTON, Trans. Amer. elektrochem. Soc. **57** (1930), Metal Ind. (London) **37** (1930), 229.

³⁾ J. IVAN HALL u. ALFRED E. KÖNIG, Trans. Amer. elektrochem. Soc. **65** (1934), 79; Metal Ind. (London) **44** (1934), 520.

Was zunächst die Versuche von HALL und KÖNIG betrifft, so haben diese das Potential des Germaniums in normalen Zinksulfatlösungen mit wechselndem Zusatz von Schwefelsäure und Germaniumdioxid gemessen. Als Elektroden benutzten sie dabei kompaktes und auf Kupfer elektrolytisch niedergeschlagenes Germanium. Reproduzierbare Gleichgewichtspotentiale wollen sie erhalten haben, wenn die Germaniumüberzüge dicht, festhaftend und deutlich metallisch waren; bei den massiven Elektroden erwähnen sie die Reproduzierbarkeit nicht besonders. Als die beständigsten EMK-Werte geben sie an:

0,56 Volt für die Kette $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{n-KCl}/\text{n-ZnSO}_4/\text{Ge}$ elektrolytisch
 0,28 Volt für die Kette $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{n-KCl}/\text{n-ZnSO}_4/\text{Ge}$ kompakt

und als die günstigsten Bedingungen zur Herstellung der Germaniumüberzüge: Kupferkathoden, frisch elektrolytisch verkupfert mit Kupfersulfatlösung, nicht mehr als 0,025 Lösung von Germaniumdioxid in 3 n-Kaliumhydroxydlösung, eine Spannung von 1,35 bis 4,25 Volt, eine Stromdichte von 2 Milliamp. pro cm^2 , eine Badtemperatur von 78–90°C.

Bei der Herstellung der Elektroden ergab sich, daß die Elektrolyseflüssigkeit, neben der Einhaltung der von HALL und KÖNIG genannten Bedingungen, obwohl Germaniumdioxid sich leicht in 3 n-Kalilauge löst, für einige Minuten zum Sieden gebracht werden muß, da kalt hergestellte Lösungen zur Bildung amorpher Germaniumüberzüge neigen. Die besten Überzüge — dicht, feinkörnig, so daß sie wie poliert erschienen und chemisch verhältnismäßig widerstandsfähig waren — wurden auf glatten, feinkörnigen Kupferüberzügen erzielt.

Obwohl die Elektroden den Forderungen HALL's und KÖNIG's entsprachen, konnte für die angegebene Kette weder dieselbe EMK, noch Konstanz oder Reproduzierbarkeit festgestellt werden. Als Beleg mögen zwei Meßreihen folgen:

Tabelle 1

EMK (in Volt) der Kette $\text{Ge}^-_{\text{elekt.}}/\text{n-ZnSO}_4/\text{n-KCl}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}^{+1}$ in Gegenwart von Sauerstoff. Δt = Zeit nach Eintauchen der Elektrode

Δt	EMK ₁	EMK ₂	Δt	EMK ₁	EMK ₂
1 Min.	0,275	—	34 Min.	—	0,238
4 „	—	0,332	59 „	—	0,211
16 „	0,201	—	1 Std. 59 „	—	0,169
29 „	0,185	—	5 „ 16 „	0,080	—

¹⁾ Sämtliche EMK-Messungen wurden bei 25° ausgeführt.

Weitere Versuche ergaben ähnliche Resultate. Wegen der geringen chemischen Widerstandsfähigkeit des Elektrolytgermaniums gegen lufthaltige wäßrige Lösungen waren bessere Ergebnisse nicht zu erwarten. In dem Maße, wie sich das Germanium löste, näherte sich das Potential dem des Kupfers. In Tabelle 2 ist zum Vergleich die elektromotorische Kraft der Kette $\text{Cu}/\text{n-ZnSO}_4/\text{n-KCl}$, $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$ angeführt.

Tabelle 2

EMK (in Volt) der Kette $\text{Cu}^-/\text{n-ZnSO}_4/\text{n-KCl}$, $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}^+$ in Gegenwart von Sauerstoff. Δt = Zeit nach Eintauchen der Elektrode

Δt	EMK	Δt	EMK
1 Min.	0,069	1 Std. 8 Min.	0,068
8 „	0,071	1 „ 36 „	0,065
35 „	0,069	—	—

Daß die Auflösung des elektrolytischen Germaniums, wie oben angedeutet, durch die oxydierende Wirkung des Luftsauerstoffes hervorgerufen wird, beweisen folgende Versuche: In lufthaltigem Wasser zeigte der Germaniumüberzug bereits nach wenigen Minuten Anlauffarben und löste sich innerhalb einiger Stunden. In Wasser und Kohlendioxymatmosphäre dagegen erschienen erst nach mehreren Stunden Anlauffarben, nach 28 Stunden schwache kupferfarbene Flecke, besonders an der Durchtrittsstelle der Elektrode durch die Wasseroberfläche, nach weiteren 4 Stunden war der Germaniumüberzug vollkommen gelöst. Die Versuche lehren, daß die Elektrode an der Berührungslinie Luft—Flüssigkeit am stärksten angegriffen wird, und daß, wenn der Angriff irgendwo erfolgt ist, die Auflösung des Germaniums in der Hauptsache wohl durch Lokalströme verursacht wird. Es galt daher, den Sauerstoff durch Auskochen der Lösungen und Überleiten von Kohlendioxyd möglichst auszuschließen, die Elektroden vorsichtshalber ebenfalls nur dem indifferenten Kohlendioxyd auszusetzen und sie an der Durchtrittsstelle durch die Flüssigkeitsoberfläche zu paraffinieren¹⁾. Dadurch läßt sich die Inkonzanz der EMK einigermaßen beseitigen, wie die späteren EMK-Messungen der Ketten $\text{Ge}_{\text{elekt.}}/0,5 \text{ n-HClO}_4 + \text{ym GeO}_2/0,1 \text{ n-HCl}/0,1 \text{ n-HCl}$, $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$ zeigen (vgl. die Tabellen 8 und 9).

¹⁾ Vgl. STÄHLER, Handb. d. Arbeitsmeth. in d. anorg. Chem. **3**, 2 (1914), 868, 869.

Tabelle 3a

EMK (in Volt) der Kette $\text{Ge}_{\text{elekt.}}^- / 0,5\text{n-HClO}_4 + 0,05\text{ m-GeO}_2 / 0,1\text{ n-HCl} / 0,1\text{ n-HCl}$,
 $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{Hg}^+$. Δt = Zeit nach Eintauchen der Elektrode.

In Gegenwart von Sauerstoff

Δt	EMK ₁	EMK ₂
3 Min.	0,126	—
6 „	—	0,119
14 „	0,124	0,115
33 „	0,116	0,109
54 „	—	0,109
1 Std. 10 „	0,106	—

Tabelle 3b

Dasselbe wie bei Tabelle 3a, jedoch unter Ausschluß
 von Sauerstoff

Δt	EMK ₁	EMK ₂
21 Min.	0,260	0,254
50 „	0,229	—
54 „	—	0,210
1 Std. 22 „	0,218	0,199
1 „ 50 „	0,220	0,200
2 „ 22 „	0,218	0,197
2 „ 50 „	0,217	0,192
3 „ 20 „	0,215	0,193
4 „ 22 „	0,214	0,193
5 „ 7 „	0,216	0,192

In Kohlendioxydatmosphäre sind die EMK-Werte der Kette $\text{Ge}_{\text{elekt.}}^- / 0,5\text{ n-HClO}_4 + 0,05\text{ m-GeO}_2 / 0,1\text{ n-HCl} / 0,1\text{ n-HCl}$, $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{Hg}$ (Tabelle 3b) um 50—80% größer als die höchsten Werte derselben Kette bei Gegenwart von Sauerstoff (Tabelle 3a). Die maximale EMK in Tabelle 1 entsprechend vergrößert, ergibt 0,5—0,6 Volt, also etwa den Wert von HALL und KÖNIG.

Die genannten Autoren geben nicht an, ob sie in der Kette $\text{Ge}_{\text{komp.}} / \text{n-ZnSO}_4 / \text{n-KCl}$, $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{Hg}$ natürliche oder geschmirgelte Kristalle benutzt haben. Kristalle mit Bruchflächen geben größenordnungsmäßig dieselben Potentiale wie elektrolytisch hergestellte Elektroden unter Sauerstoffausschluß (vgl. die weiter unten in Tabellen 8 und 10 angeführten Messungen der Kette $\text{Ge} / 0,5\text{ n-HClO}_4 + 0,025\text{ m-GeO}_2 / 0,1\text{ n-HCl} / 0,1\text{ n-HCl}$, $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{Hg}$). Da HALL und KÖNIG dagegen bei Benutzung kompakten Germaniums nur einen halb so großen Wert erhielten wie mit kathodischen Germaniumüberzügen, so konnten natürliche Kristalle nicht in Frage kommen. Es wurden daher fein geschmirgelte Germaniumkristallscheibchen als Elektroden benutzt. Als Zuleitung diente ein angelöteter Kupfer-

draht; Löstelle und Kupferdraht waren mit Paraffin in eine Glasröhre eingekittet, so daß sie nicht mit dem Elektrolyten in Berührung kommen konnten. In einem Falle stellte sich nach etwa 26 Stunden der HALL'sche Wert von 0,28 Volt ein, während bei zwei weiteren Versuchen die Kette noch nach 23 Stunden den hohen Wert von 0,405 Volt aufwies. Wie Tabelle 4 zeigt, hat die EMK in diesen beiden Fällen wohl die Tendenz abzunehmen; doch dürfte der Wert von 0,28 Volt erst nach 40—70 Stunden erreicht werden.

Tabelle 4

EMK (in Volt) der Kette $\text{Ge}_{\text{komp.}}^-/\text{n-ZnSO}_4/\text{n-KCl}$, $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}^+$ (in Gegenwart von Sauerstoff). Δt = Zeit nach Eintauchen der Elektrode

Δt	EMK ₁	EMK ₂	EMK ₃
1 Min.	0,641	0,661	—
3 „	—	0,620	0,729
10 „	—	0,565	0,726
24 „	0,558	—	—
31 „	—	0,554	—
46 „	0,473	—	—
51 „	—	—	0,721
1 Std. 32 „	0,354	—	—
1 „ 37 „	—	0,528	0,673
2 „ 8 „	0,341	—	—
4 „ 39 „	—	0,461	—
4 „ 56 „	0,315	—	—
6 „ 41 „	—	0,435	—
7 „ 19 „	0,311	—	—
19 „ 47 „	—	—	0,416
20 „ 25 „	—	—	0,411
22 „ 55 „	—	0,405	—
23 „ 27 „	—	—	0,404
23 „ 48 „	0,288	—	—
25 „ 10 „	0,288	—	—
26 „ 16 „	0,282	—	—
29 „ 16 „	0,279	—	—

Mit geschmirgelten Germaniumkristallen erhielt man auch in verschiedenen anderen Lösungen wenig befriedigende Ergebnisse. Zuerst wurde 0,5 n-HClO₄ + 0,05 m-GeO₂ als Elektrolyt gewählt, da in Überchlorsäure keine Komplexbildung des Germaniums zu erwarten war — in Analogie zum Verhalten seines Nachbarn im periodischen System, des Zinns¹⁾ — sondern eine wohl definierte Germanium(IV)-Ionenkonzentration. Die Messungen ergaben ebenso wie die in Überchlorsäure ohne Zusatz von Germaniumdioxid keine konstanten und reproduzierbaren Potentiale, so daß die Annahme, die Überchlorsäure würde durch das Germanium ähnlich wie durch

¹⁾ M. PRYTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. **219** (1934), 89—96.

Beryllium und Zink¹⁾ reduziert, nicht unberechtigt schien. Es wurde daher 5 n-H₂SO₄ + 0,033 m-GeO₂ herangezogen und zuletzt wegen ihrer Indifferenz 5 n-H₃PO₄ gesättigt mit GeO₂. Bei einigen Messungen wurde Kohlendioxyd durch die Lösung geschickt (ohne daß die Lösungen vorher ausgekocht und die Elektroden paraffiniert worden waren). Sie ergaben besonders widersprechende EMK-Werte. In Tabelle 5 sind als Beispiel zwei Meßreihen angeführt.

Tabelle 5

EMK (in Volt) der Kette $\text{Ge}_{\text{komp.}}^- / 5 \text{ n-H}_3\text{PO}_4 + \text{GeO}_2 \text{ (gesättigt)} / 3,5 \text{ n-KCl} / 3,5 \text{ n-KCl, Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}^+$ und ϵ_h ²⁾ (in Volt) des Germaniums. In CO₂-Atmosphäre.
 Δt = Zeit nach Eintauchen der Elektrode

Δt	EMK ₁	EMK ₂	$\epsilon_{h, 1}$	$\epsilon_{h, 2}$
2 Min.	—	0,236	—	+ 0,014
5 „	0,392	0,207	— 0,142	+ 0,043
24 „	0,404	—	— 0,154	—
28 „	—	0,141	—	+ 0,109
54 „	0,400	0,145	— 0,150	+ 0,105
1 Std. 17 „	—	0,165	—	+ 0,085
1 „ 23 „	0,389	—	— 0,139	—
2 „ 34 „	—	0,176	—	+ 0,074
2 „ 48 „	0,384	—	— 0,134	—

Der Vollständigkeit halber seien in diesem Zusammenhang auch die vollkommen ergebnislos verlaufenen Versuche mit germanisiertem Platin und germanisiertem Germanium erwähnt. Die Überzüge waren nicht metallisch, bedeckten das Grundmetall nur teilweise und gaben infolgedessen höchst widersprechende Potentialwerte, auf deren Wiedergabe verzichtet werden kann.

Verhältnismäßig konstante und reproduzierbare EMK-Werte konnten dagegen mit Elektroden aus kompaktem Germanium, bei dem nur natürliche Bruchflächen mit dem Elektrolyten in Berührung kamen, erzielt werden. Der Kristall war in eine Glasröhre eingekittet, die zur Aufnahme von Quecksilber als Kontaksubstanz für den Zuleitungsdraht diente.

Da die EMK-Werte um einen Mittelwert oszillierten und unabhängig von der Zeitdauer der Berührung zwischen Elektrode und Lösung zu sein schienen, wurde bei den Messungen der Zeitpunkt des Einsetzens der Elektrode in die Lösung nicht notiert. In den

¹⁾ S. BODFORSS, Z. phys. Chem. 124 (1926), 66.

²⁾ ϵ_h = Potential auf die Normalwasserstoffelektrode umgerechnet. Das Potential ist hier angeführt, weil daran der Widerspruch zwischen den beiden Meßreihen besser zum Ausdruck kommt.

Tabellen 6, 7 und 10, die einige Beispiele für die obigen Versuche bringen, sind daher nur die Zeitdifferenzen zwischen der ersten und den übrigen Messungen angegeben.

Tabelle 6

EMK (in Volt) der Kette $\text{Ge}^-_{\text{Krist.}}/0,5 \text{ n-HClO}_4 + 0,05 \text{ n-GeO}_2/\text{n-HCl}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}^+$. (In Gegenwart von Sauerstoff.) d_t = Zeit nach der ersten Messung. (Etwa eine Stunde vor jeder Messung wurde die Elektrode in die Lösung getaucht.)

d_t	EMK ₁	EMK ₂
0 Min.	0,089	0,093
3 „	0,091	0,093
20 „	0,090	0,088
37 „	0,091	—
54 „	0,092	—
2 Std. 36 „	—	0,096
2 „ 51 „	—	0,096
3 „ 17 „	—	0,093
3 „ 37 „	0,099	—
3 „ 56 „	0,095	—
4 „ 48 „	0,101	—

Mittelwerte: 0,093 Volt; 0,093 Volt

Bei geringerer Germaniumdioxydkonzentration müßte das Potential, falls es durch Germanium(IV)-Ionen bestimmt wird, unedler bzw. die EMK größer werden. Wie Tabelle 7 zeigt, tritt das Umgekehrte ein.

Tabelle 7

EMK (in Volt) der Kette $\text{Ge}^-_{\text{Krist.}}/0,5 \text{ n-HClO}_4 + 0,025 \text{ m-GeO}_2/\text{n-HCl}/\text{n-HCl}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}^+$. (In Gegenwart von Sauerstoff.) d_t = Zeit nach der ersten Messung

d_t	EMK	d_t	EMK
0 Min.	0,087	50 Min.	0,095
3 „	0,085	1 Std. 22 „	0,092
25 „	0,086	1 „ 46 „	0,097

Mittelwert: 0,090 Volt

Versuche mit anderen Bezugselektroden ergaben eine Abnahme der EMK im gleichen Sinne. Es muß daher angenommen werden, daß sich infolge Hydrolyse HGeO_3' - und GeO_3'' -Ionen gebildet haben. Ob ein definiertes Gleichgewicht zwischen Ge^{IV} -, HGeO_3' - und GeO_3'' -Ionen vorliegt, läßt sich auf Grund der wenigen einwandfreien vergleichbaren Messungen nicht entscheiden. (Da der Kitt rissig wurde und dadurch Störungen hätten verursacht werden können, mußten die Versuche mit dieser Elektrode abgebrochen werden. Eine Wiederverwendung des Kristalls erschien wegen der Verunreinigungen durch Quecksilber und Kitt nicht ratsam.)

Die Messungen mit elektrolytisch hergestellten Germaniumelektroden unter Sauerstoffausschluß (über die Ausführung im einzelnen vgl. oben) lassen noch weniger einen Schluß über die Beschaffenheit der Lösung zu. Die Unterschiede zwischen zwei Meßreihen derselben Kette — Tabelle 8 und besonders 9 — sind verglichen mit denen der Tabelle 6 zu groß, als daß sie auf Gleichgewichtsschwankungen in den Lösungen beruhen könnten.

Tabelle 8

EMK (in Volt) der Kette $\text{Ge}^-_{\text{elekt.}}/0,5 \text{ n-HClO}_4 + 0,025 \text{ m-GeO}_2/0,1 \text{ n-HCl}/0,1 \text{ n-HCl}$, $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}^+$ unter Ausschluß von O_2 . Δt = Zeit nach Eintauchen der Elektrode

Δt	EMK ₁	EMK ₂
2 Min.	—	0,345
7 „	0,286	0,307
13 „	0,227	—
51 „	0,185	0,221
1 Std. 23 „	0,189	0,215
1 „ 50 „	0,194	0,212
2 „ 22 „	0,194	0,212
2 „ 52 „	0,195	0,211
3 „ 26 „	0,196	0,209
4 „ 21 „	0,196	0,209
5 „ 23 „	0,198	0,209
22 „ 38 „	—	0,184 ¹⁾
22 „ 51 „	0,201 ²⁾	—
23 „ 7 „	—	0,184
23 „ 22 „	0,201	—

Mittel aus den 5 letzten Werten: 0,198 Volt; 0,199 Volt

Tabelle 9

EMK (in Volt) der Kette $\text{Ge}^-_{\text{elekt.}}/0,5 \text{ n-HClO}_4 + 0,0125 \text{ m-GeO}_2/0,1 \text{ nHCl}/0,1 \text{ n-HCl}$, $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$ unter Ausschluß von O_2 . Δt = Zeit nach Eintauchen der Elektrode

Δt	EMK ₁	EMK ₂
20 Min.	0,312	0,289
51 „	0,287	—
56 „	—	0,257
1 Std. 22 „	0,286	0,240
1 „ 51 „	0,280	0,231
2 „ 22 „	0,282	0,225
2 „ 50 „	0,280 ³⁾	0,219 ³⁾
3 „ 21 „	0,281	0,221
4 „ 23 „	0,281	0,219
5 „ 7 „	0,286	0,217

Mittel aus den letzten 4 Werten: 0,282 Volt; 0,219 Volt

¹⁾ Die Elektrode war schon schwach kupferfarben.

²⁾ Die Elektrode war nach weiteren 3½ Stunden noch unverändert.

³⁾ Die Elektrode war schwach kupferfarben.

Man muß hier wohl Oberflächenunterschiede der Elektroden oder verschieden große Wasserstoffeinschlüsse¹⁾ in den Germanium-überzügen mit zur Erklärung heranziehen, obwohl wenig Grund zur Ausbildung von Verschiedenheiten gegeben war, da es sich bei den Elektroden jeder Tabelle um Produkte derselben Elektrolyse handelte.

Wichtig sind diese Versuche nur durch die größenordnungs-mäßige²⁾ Übereinstimmung der hierbei gemessenen Potentiale (Tabelle 8) mit den bei Benutzung von natürlichen Germaniumkristallen festgestellten (vgl. Tabelle 10), da diese hierdurch das ausschlaggebende Gewicht erhalten.

Tabelle 10

EMK (in Volt) der Kette $\text{Ge}^-_{\text{Krist.}}/0,5 \text{ n-HClO}_4 + 0,025 \text{ m-GeO}_2/0,1 \text{ n-HCl}/0,1 \text{ n-HCl}$, $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}^+$. (In Gegenwart von O_2 .) d_t = Zeit nach der ersten Messung.

d_t	EMK	d_t	EMK
0 Min.	0,193	51 Min.	0,196
7 „	0,189	1 Std. 30 „	0,199
48 „	0,198	1 „ 33 „	0,203

Mittelwert: 0,196 V

Wenngleich die angeführten Versuche keine vollkommene Aufklärung über die in den Lösungen vorliegenden Verhältnisse geben können, so lassen sie doch die Feststellung zu, daß erstens nicht der Vorgang $\text{Ge} \rightleftharpoons \text{Ge}^{\text{IV}}$ potentialbestimmend ist, und zweitens, daß eine Bestimmung des Normalpotentials $\text{Ge}/\text{Ge}^{\text{IV}}$ durch Potentialmessungen in wäßrigen Lösungen unmöglich ist.

2. Versuche zur quantitativen elektrolytischen Abscheidung des Germaniums

HALL und KÖNIG hatten gefunden, daß das Germanium das Silber aus seinen Lösungen verdrängt, während bei Lösungen der Salze von Cu, Hg, Pb, Sn, As, Sb und Bi auch nach 2 Monaten noch keine Einwirkung festzustellen war. Es ist somit als sicher anzunehmen, daß das Germanium edler als Wasserstoff ist, was ja auch mit den sonstigen Eigenschaften des Metalles übereinstimmt. Es sollte nun versucht werden, eine quantitative elektrolytische

¹⁾ Mit Germanium wird gleichzeitig Wasserstoff abgeschieden und vom Metall okkludiert [vgl. STÄHLER, Handb. d. Arbeitsmeth. in d. anorg. Chem. 3, 2 (1914), 869.

²⁾ Die vollkommene Übereinstimmung zwischen den gemittelten Werten der Tabellen 8 und 10 darf nicht überschätzt werden. Sie beruht nur auf der zufälligen Übereinstimmung zwischen den Meßreihen der Tabelle 8 (vgl. dagegen die Schwankungen zwischen den Werten der Tabelle 9).

Abscheidung des Germaniums aus seinen Lösungen zu erreichen. Einige Vorversuche hatten folgendes Ergebnis: Germanium läßt sich aus Alkalioxalat-, tartrat-, phosphat-, carbonat- oder hydroxydhaltigen Lösungen des Dioxyds als festhaftender, glänzender, häufig schön gefärbter Niederschlag abscheiden, jedoch ist diese Abscheidung bei weitem nicht quantitativ. In Gegenwart von Ammonsalzen wird der Niederschlag stets schwammig und wenig festhaftend. Selbst durch größte Variation der Versuchsbedingungen war keine vollkommene Abscheidung zu erreichen.

Zur genaueren Kenntnis der Vorgänge bei der Elektrolyse wurde nun unter Beobachtung des Kathodenpotentials gearbeitet, und zwar wurden die Stromdichtepotentialkurven einer großen Zahl saurer, neutraler und alkalischer germaniumhaltiger Elektrolyte bestimmt.

a) Abscheidung aus saurer Lösung

Die Verhältnisse lassen sich am besten an Hand der Fig. 1 erklären. Der Elektrolyt enthielt in diesem Falle 10 g KH_2PO_4 und 0,5 g Na_2GeO_3 auf 150 cm³ Lösung. Elektrolysiert wurde bei langsam steigender Stromdichte unter Beobachtung des Kathodenpotentials bei verschiedenen Temperaturen, und zwar zeigt Kurve *a* die Werte des Kathodenpotentials bei 20°C, Kurve *b* bei 45° und Kurve *c* bei 70° C. Die Netzkathode war verkadmiiert, der Elektrolyt wurde mit einer Geschwindigkeit von 600 Touren/Minuten gerührt. Zum Vergleich sind die Kathodenpotentialwerte ohne Zusatz von Natriumgermanat in Kurve *d* angegeben. Im Falle der Anwesenheit von Germanium tritt sehr schnell ein sammetartiger, schwarzer Germaniumüberzug auf. Germanium läßt sich also auch aus saurer Lösung abscheiden, und zwar erfolgt bei langsam negativer werdendem Kathodenpotential erst Germaniumabscheidung, dann Wasserstoffentwicklung. Allerdings ist die Grenzstromdichte für die Abscheidung des Germaniums allein sehr schnell erreicht. Man kann durch Verringern der H^+ -Konzentration und Erhöhung der Wasserstoffüberspannung (verquickte oder verkadmiierte Elektrode) die

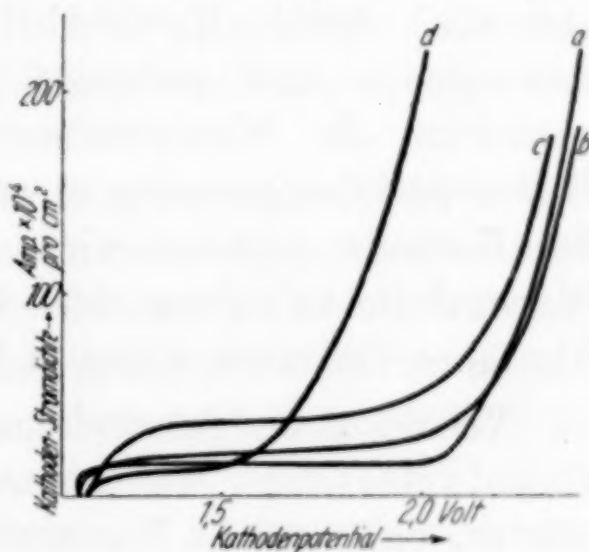


Fig. 1

Potentialdifferenz zwischen Germanium- und Wasserstoffabscheidung etwas günstiger gestalten, ferner durch Arbeiten bei höherer Temperatur den Widerstand und damit die Klemmenspannung herabsetzen, jedoch bleibt die Stromdichte immer noch viel zu niedrig, um die Metallabscheidung in annehmbarer Zeit zu ermöglichen. Rühren des Elektrolyten hat außer Herabsetzung des Potentials der Wasserstoffüberspannung keinen Einfluß, die Verhältnisse werden also wieder ungünstiger. Auch ist infolge der sehr leicht eintretenden Wasserstoffentwicklung der Niederschlag stets schwarz, sammetartig und wenig festhaftend. Versuche, eine schnellere und bessere Abscheidung aus schwach saurer Komplexsalzlösung zu erreichen, zeigten ein negatives Ergebnis. Sowohl aus Lösungen in KH_2PO_4 , Oxalsäure und Weinsäure als auch aus essigborsaurer Lösung erhielt man stets einen schwammigen, lockeren Niederschlag bei sehr leicht eintretender Wasserstoffentwicklung.

Dieses Verhalten des Germaniums dürfte auf der schon von F. PANETH, E. RABINOWITSCH und W. HAKEN¹⁾ beobachteten Tatsache beruhen, daß bei der Elektrolyse in saurer Lösung außerordentlich leicht Hydridbildung auftritt; dadurch entstehen schwammige und pulverige Niederschläge, und dies erleichtert wiederum die Wasserstoffentwicklung infolge Herabsetzung der Wasserstoffüberspannung so weit, daß fast nur noch Wasserstoff an der Kathode entladen wird. Tatsächlich konnte bei eintretender Wasserstoffentwicklung stets Germaniumhydrid festgestellt werden. Ähnliches Verhalten zeigen ja bekanntlich auch Arsen und Antimon.

Versuche, die Abscheidung durch Zusatz von kathodischen Depolarisatoren wie Ammonpersulfat usw. besser zu gestalten, zeigten, daß zwar die Wasserstoffentwicklung verhindert, aber gleichzeitig dadurch das abgeschiedene Germanium sofort wieder gelöst wurde.

Die Elektrolyse in saurer Lösung ließ demnach eine Möglichkeit der quantitativen Abscheidung nicht erwarten.

b) Abscheidung aus alkalischer Lösung

Unsere Vorversuche hatten schon die Feststellungen von HALL und KÖNIG (l. c.) bestätigt, wonach sich das Germanium aus alkalischen Lösungen nur solange ausscheidet, bis eine zusammenhängende Schicht gebildet ist. Dann tritt nur noch Wasserstoffentwicklung auf.

¹⁾ F. PANETH, E. RABINOWITSCH u. W. HAKEN, Ber. 58 (1925), 1141.

Das Gleiche ergaben jetzt die Untersuchungen unter Beobachtung des Kathodenpotentials, wie an dem Beispiel der Abscheidung aus einer alkalischen Oxalatlösung zu sehen ist (Fig. 2). Der Elektrolyt enthielt 26 g $K_2C_2O_4$ und 5 g KOH in 170 cm³ Lösung bei wechselndem Germaniumgehalt; Änderungen im Ge-Gehalt waren ohne Einfluß auf das Potential. Elektrolysiert wurde bei 80°C und 600 Touren/Minute an einer Platinnetzkatode (Kurve a). Bei vorherigem Überziehen der Elektrode mit Germanium ergibt sich das Kurvenbild b; Kurve c gibt zum Vergleich das Bild bei germaniumfreiem Elektrolyten und Platinelektrode. Auch hier ist also schon bei sehr niedrigen Stromdichten die Grenzstromdichte der Germaniumabscheidung erreicht und es tritt ebenso wie in saurer Lösung Wasserstoffentwicklung ein. Ein Verquicken der Kathode gibt kein besseres Ergebnis, wohl deshalb, weil Quecksilber nur sehr wenig Germanium unter Amalgambildung aufnimmt, was auch EDWARDS¹⁾ feststellte.

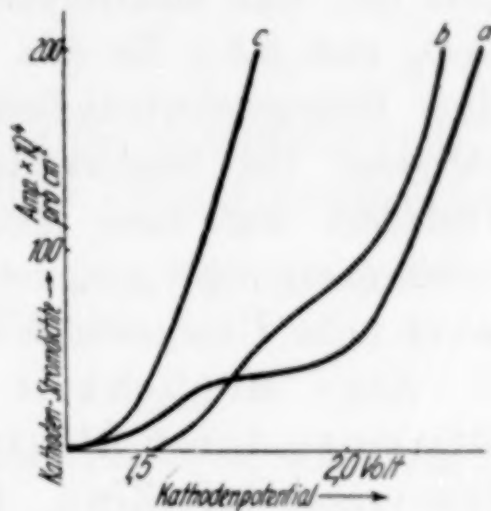


Fig. 2

Es mußte sich also darum handeln, eine Reaktion des kathodisch entstehenden Wasserstoffs mit dem gleichzeitig abgeschiedenen Germanium zu verhindern. Zu diesem Zwecke wurde versucht, das Germanium zusammen mit einem anderen Metall niederzuschlagen. Dieses sollte die Germaniumteilchen sofort nach der Abscheidung umkleiden und so auf der Kathode fixieren. Das Metall mußte selbst in möglichst guter Form elektrolytisch niederzuschlagen sein, seine Abscheidung aus geeigneten Elektrolyten, die auch für Germanium in Betracht kamen, durfte nicht bei extremen Bedingungen (Temperatur, Rührgeschwindigkeit, Dauer der Elektrolyse usw.) erfolgen und mußte zeitlich der das Germaniums möglichst konform gehen.

Ein Versuch, das Germanium zusammen mit Kupfer aus einer alkalischen Tartratlösung (7 g $KNaC_4H_4O_6$, 7 g NaOH, 0,3 g GeO_2 und 0,4 g Cu als $CuSO_4$ in 150 cm³ Lösung, 75–80°C, verkupferte Netzkathode, 600 Touren/Minute Rührgeschwindigkeit) abzuscheiden, ergab, daß zunächst alles Kupfer niedergeschlagen wird und dann darauf die Germaniumausscheidung erfolgt, die, wie in den

¹⁾ R. EDWARDS, Phil. Mag. (7), 2 (1926), 15.

bisher angeführten Fällen, nach Bildung eines lockeren, schwarzen Germaniumniederschlages ihr Ende findet. Auch eine Ausfällung mit Antimon aus sulfoalkalischer Lösung war nicht möglich.

Es wurden deshalb Metalle, unedler als Wasserstoff, gewählt. Tatsächlich zeigte sich, daß sich das Germanium mit Zink zusammen quantitativ ausfällen läßt, wenn die Zinkkonzentration genügend groß ist. Man elektrolysiert z. B. 175 cm³ einer Lösung von 0,12 g GeO₂ und 0,5 g Zn (als ZnSO₄) + 10 g NaOH bei 85–90°C und einer Rührgeschwindigkeit von 600 Touren/Minute an einer Netzkathode. Der Niederschlag sieht dunkelgrau aus und haftet fest. Trotzdem war diese Methode für eine quantitative Germaniumbestimmung nicht geeignet, da infolge der sehr schnellen Abscheidung leicht hohe Übergewichte durch Elektrolyteinschluß auftreten.

Eine Möglichkeit der quantitativen Germaniumbestimmung durch Elektrolyse ergab sich durch Abscheidung zusammen mit Zinn. Die von E. SCHÜRMANN und K. ARNOLD¹⁾ und unabhängig davon von A. INHELDER²⁾ ausgearbeitete und von F. FOERSTER³⁾ bestätigte Methode der Zinnbestimmung aus alkalischer oxalathaltiger Lösung erwies sich als auch für die gemeinsame elektrolytische quantitative Abscheidung von Zinn und Germanium geeignet. Die quantitative Bestimmung des Germaniums durch Elektrolyse wird demnach wie folgt ausgeführt:

Das Zinn muß vierwertig vorliegen, eventuell muß zweiwertiges Zinn mit H₂O₂ oxydiert werden. Der Elektrolyt darf kein Cl enthalten, da sonst infolge der zu langsamen kathodischen Reduktion des Chlors das abgeschiedene Metall wieder gelöst wird. Ammonsalze sind vorher zu entfernen, da sie die Germaniumabscheidung stören können. Natriumsalze bewirken häufig ein vorzeitiges Auftreten von Metazinnsäure, die dann nur schwer wieder in Lösung geht, sind also möglichst auszuschließen. Das Germanium soll als Germanat vorliegen. Man stellt sich zweckmäßig eine alkalische Zinn-4-oxalatlösung her, von der man eine Gehaltsbestimmung nach der Methode von SCHÜRMANN und ARNOLD (l. c.) durchführt. Bei der gleichzeitigen Abscheidung von Zinn und Germanium wählt man das Verhältnis beider Metalle so, daß auf 1 Atom Germanium 2 Atome Zinn kommen. Ein höherer Zinngehalt würde die Abscheidung

¹⁾ E. SCHÜRMANN u. K. ARNOLD, Mitt. Materialprüfungsamt Gr.-Lichterfelde **27** (1910), 470; Chem.-Ztg. **34** (1910), 1117.

²⁾ A. INHELDER, Diss. Zürich (1911).

³⁾ F. FOERSTER, Z. Elektrochem. **27** (1921), 10.

unnötig verlängern, auch besteht dann die Gefahr des Einschlusses von Elektrolyt. Bei einem Atomverhältnis $\text{Sn} : \text{Ge} = 1,5 : 1$ ist die Germaniumabscheidung nicht mehr vollkommen. Man überzeuge sich stets, ob die Fällung vollständig ist, indem man nach Zerstören des Oxalats mit Schwefelwasserstoff prüft. Die Kathode ist vorher zu verkupfern und dann zu verzinnen, da das Zinn mit Platin leicht Legierungen bildet.

Beispiel:

25 cm³ Zinn-4-lösung (enthaltend 0,2090 g Sn) + 0,1052 g GeO₂ (= 0,0730 g Ge) + 10 g K₂C₂O₄ + 25 g KOH in 150 cm³ Elektrolyt.

Temperatur: 85—90°C.

Rührgeschwindigkeit: etwa 600 Touren/Minute.

Dauer: 4 Stunden.

Stromstärke: zunächst 1 Stunde bei 2 Amp., 3,5 Volt Klemmenspannung, dann noch 3 Stunden bei 3 Amp., 4 Volt.

Elektrode: Doppelnetzelektrode, Kathode verzinkt.

Gefunden: Sn + Ge: 282,2 mg; also Ge: 73,2 mg, theoretisch 73,0 mg.

Drei weitere, analog durchgeführte Bestimmungen ergaben:

Angewandt		Gefunden	Differenz
Sn in mg	Ge in mg	Sn + Ge in mg	in mg
209,0	76,4	285,7	+ 0,3
209,0	65,7	274,8	± 0
313,5	110,6	424,3	+ 0,2

Der Niederschlag von Zinn + Germanium wird zweckmäßig mit heißer halbkonzentrierter Salzsäure von der Elektrode gelöst.

Zusammenfassung

1. Elektrolytgermanium gibt in der Kette $\text{Ge}/\text{n-ZnSO}_4/\text{n-KCl}$, $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$ wegen seiner leichten Oxydierbarkeit bei Gegenwart von Sauerstoff keine konstante und reproduzierbare EMK.

2. Elektrolytisch hergestellte Germaniumelektroden liefern konstante, aber nicht genügend reproduzierbare EMK-Werte, was durch Unterschiede in der Oberflächenbeschaffenheit oder durch verschieden große Wasserstoffeinschlüsse in den Germaniumüberzügen erklärt werden könnte. Größenordnungsmäßig stimmen die EMK-Werte mit den bei Benutzung natürlicher Germaniumkristalle gemessenen elektromotorischen Kräften überein.

3. Die Bestimmung des Normalpotentials $\text{Ge}/\text{Ge}^{\text{IV}}$ mittels Potentialmessungen in wäßrigen Lösungen ist nicht möglich.

4. Es wurden Stromdichte-Potentialkurven in germaniumhaltigen Elektrolyten aufgestellt.

5. Germanium allein läßt sich elektrolytisch quantitativ nicht abscheiden. Die Abscheidung zusammen mit Cu, Sb oder Zn führt ebenfalls nicht zum Ziel.

6. Germanium läßt sich zusammen mit Zinn unter Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen aus einer alkalischen Oxalatlösung quantitativ elektrolytisch niederschlagen.

Königsberg i. Pr., *Chemisches Institut der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 10. September 1936.

Molybdän und Stickstoff

Von A. SIEVERTS und G. ZAPF

Mit 9 Figuren im Text

In einer vor zwei Jahren veröffentlichten Arbeit über das Aufnahmevermögen der Eisen-Molybdänlegierungen für Wasserstoff und Stickstoff haben A. SIEVERTS und K. BRÜNING¹⁾ auch das Verhalten des Molybdäns gegen Stickstoff geprüft. Aus ihren Angaben geht hervor, daß verschiedene Formen des Metalls sehr verschiedene Absorptionsvermögen für Stickstoff besitzen. Im folgenden werden die Bedingungen für die Aufnahme von Stickstoff durch Molybdän näher untersucht, und so die älteren Beobachtungen²⁾ bestätigt und erweitert.

Ausgangsstoffe

Für die Untersuchungen stellte die Osram-A.-G. in Berlin in dankenswerter Weise folgende Molybdänproben zur Verfügung:

1. Blech von 0,1 mm Dicke.
2. „Geglühte“ Drähte. Sie waren nach dem Ziehen kurze Zeit in Formiergas (Gemisch von N_2 und H_2) bei 1400^0 geglüht.
3. „Ungeglühte“ Drähte³⁾.
4. Molybdänpulver, hergestellt durch Reduktion von MoO_3 mit H_2 .

Die Drähte der Gruppen 2 und 3 hatten Durchmesser von 0,1; 0,3 und 0,6 mm. Nach Angabe der Firma enthielten alle Proben mehr als 99,5% Mo. Vor Beginn der Absorptionsversuche wurden die Proben zunächst in strömendem Wasserstoff bei 1000^0 und sodann bei derselben Temperatur im Absorptionskolben mit ruhendem Wasserstoff vorbehandelt. Der für die Untersuchung verwendete Stickstoff wurde durch Zersetzung von Eisennitrid hergestellt.

¹⁾ A. SIEVERTS u. K. BRÜNING, Arch. Eisenhüttenwesen 7 (1933/34), 641.

²⁾ Die Literatur über Molybdän-Stickstoff ist bis Ende 1935 vollständig zusammengestellt in GMELIN's Handbuch, 8. Aufl., Systemnummer 53, S. 70 und S. 147—149. Für die unmittelbare Stickstoffaufnahme vergleiche besonders D.R.P. 250377 (1911), 259648 (1912), 259649 (1912).

³⁾ Wo sie für die Bezeichnung der Drahtsorten dienen, werden die Worte „geglüht“ und „ungeglüht“ stets zwischen Anführungszeichen gesetzt.

Messung der Absorption

Benutzt wurde die bekannte Versuchsanordnung: Meßbürette mit Niveaurohr und Töplerpumpe. An die Bürette war ein Kolben angeschlossen, in dem die Proben untersucht wurden. Das Leervolumen des Kolbens wurde bei den Versuchstemperaturen ohne Metall mit Stickstoff ermittelt, und das von dem Metall eingenommene Volumen ($d = 10,2$) berücksichtigt. Als Kolbenmaterial diente bis 1200° Pythagorasmasse, für höhere Temperaturen Degussa-Aluminiumoxyd. Beide bewährten sich sehr gut. Für Temperaturen oberhalb 1200° wurde ein von Heraeus gelieferter Ofen mit Innenwicklung von Platin-Rhodium-Draht benutzt. Die Wärmeisolation war so gut, daß für 1400° nur 800 Watt verbraucht wurden. Ein Temperaturregler der Firma Ruhstrat hielt die Versuchstemperatur auf $\pm 5^{\circ}$ konstant.

Der Stickstoff hatte in allen Versuchen Atmosphärendruck, die Schwankungen des Barometerstandes waren ohne Belang. Die Absorptionen wurden mit derselben Stickstoffmenge bei mehreren Temperaturen gemessen. In den Tabellen ist die Einstellzeit (Stunden seit Erreichen der Versuchstemperatur) und daneben die Einstellrichtung angegeben. Es bedeutet \uparrow (\downarrow): nach Erhöhung (Erniedrigung) der Temperatur gemessen. Ein $+$ bezeichnet die Aufnahme einer neuen Stickstoffmenge in die Bürette.

Erschwert wurden die Messungen durch einen hier wohl zum erstenmal beobachteten und noch unerklärten Vorgang. Nachdem sich zwischen 900 und 1200° ein Absorptionswert eingestellt hatte, wurde bisweilen bei gleichbleibender oder sogar fallender Temperatur langsam Gas abgegeben, nicht selten ein beträchtlicher Teil des vorher aufgenommenen Volumens. Wurde nun der Stickstoff abgepumpt und bei derselben Temperatur frisches Gas eingefüllt, so stellte sich zuweilen der höhere Absorptionswert wieder ein. Beispiele solcher Gasabgabe fanden sich häufig; in den mitgeteilten Tabellen sind sie durch ein ! gekennzeichnet.

Röntgenographische Untersuchung

Die DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen wurden mit Kupfer $K\alpha$ -Strahlung gemacht. Die verwendete Kamera besaß einen Durchmesser von 5,7 cm. Die Drähte wurden ohne weiteres in die Kamera gebracht, die pulverförmigen Proben in Röhrchen aus Lindemanglas.

Metallographische Untersuchungen

Zur Herstellung der Schliffe wurden die Draht- und Blechproben in Wood'sches Metall eingebettet. Für diesen Zweck wurde ein dünnes Messingröhrchen von etwa 8 mm Durchmesser mit der Legierung gefüllt und dann die Proben in das geschmolzene Metall eingetaucht. Für den Längsschliff wurden die Drähte zweimal rechtwinklig gebogen und die umgebogenen Enden tief in das geschmolzene Metall eingebettet. Auf diese Weise war es leicht möglich, Quer- und Längsschliff in einem Messingröhrchen gleichzeitig herzustellen. Das Polieren war zeitraubend und gelang nur nach sorgfältigem Vorschleifen. — Geätzt wurde 90 Sekunden lang mit einer jedesmal frisch hergestellten Lösung von 10 g Kaliumhydroxyd und 3 g Ferricyankalium in 100 cm³ Wasser. Vor der Ätzung wurden die Schliffe 10 Sekunden mit 2%iger Flußsäure behandelt. Dabei wurde das Wood'sche Metall schwarz, während die Molybdänproben unangegriffen blieben und nun unter dem Mikroskop leicht als helle Stellen auf dunklem Grunde aufzufinden waren.

Zur Bestimmung der Biegefestigkeit wurden die Drahtproben eingespannt und so oft um 90° hin und her gebogen (Biegezahl), bis sie brachen.

In den folgenden Abschnitten werden nacheinander behandelt: Blech, „geglühte“ Drähte, „ungeglühte“ Drähte, Pulver.

Molybdänblech

Die Ergebnisse der Versuche mit Molybdänblech sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1

Molybdänblech von 0,1 mm Dicke.
Stickstoffabsorption gemessen mit 33,3 g Blech

Nr.	Absorbiert cm ³ N ₂ /100 g Mo	t° C	Einstellzeit in Stunden
3	1,3	1003	1,5 +
4	0,9 !	1005	4,5
5	1,0	1054	1 +
6	1,0	937	10 ↓
7	0,2 !	934	48
8	0,8	903	72 +
9	6,9	753	480 ↓
10	7,2	755	168

Die Stickstoffaufnahme zwischen 900 und 1055° war gering. Zweimal trat deutlich „Gasabgabe“ ein. Bei 755° wurde langsam

mehr Gas aufgenommen, doch war die Absorption nach 27 Tagen mit $7,2 \text{ cm}^3$ noch nicht beendet.

Die Ergebnisse stimmen mit früheren Messungen ungefähr überein, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	$\sim 755^\circ$	827°	1000°	$\sim 1127^\circ$
MARTIN ¹⁾	2	2	—	$0,7 \text{ cm}^3$
SIEVERTS u. BRÜNING (l. c.) .	3,0	3,0	—	$1,3 \text{ cm}^3$
Diese Arbeit	7,2	—	1,3	—

Unbehandeltes Molybdänblech zeigte bei der DEBYE-SCHERRER-Aufnahme typische Walztextur mit den bekannten knotenförmigen



Fig. 1 × 300
Mo-blech, 0,1 mm, Anlieferung



Fig. 2 × 300
Mo-blech 0,1 mm mit $7,2 \text{ cm}^3 \text{ N}_2/100 \text{ g Mo}$

Verdickungen in den Ringen. Nach der Stickstoffbehandlung war Rekristallisation zu erkennen. Linien einer neuen Phase fehlten.

Bei der mikroskopischen Untersuchung zeigte das Molybdänblech im Anlieferungszustande wiederum Walzstruktur (Fig. 1). Offenbar war das Blech aus einem gesinterten

Metallkörper hergestellt. — Fig. 2 zeigt einen Querschliff des Bleches mit $7,2 \text{ cm}^3$ Stickstoff / 100 g Mo (Tabelle 1, 10), an dem die Rekristallisation deutlich zu erkennen ist. Nur am Rande liegen noch einige Kristallite in der Walzrichtung.

Im Anlieferungszustand war das Blech elastisch. Beim Erhitzen in Stickstoff wurde es (wahrscheinlich auch infolge der Rekristallisation) brüchig.

¹⁾ E. MARTIN, Arch. Eisenhüttenwesen 3 (1929), 407.

„Geglühte“ Molybdändrähte

Die „geglühten“ Drähte waren im Anlieferungszustand blank und weich. Mit den Proben von 0,3 mm und 0,6 mm wurden zahlreiche Absorptionsmessungen gemacht, mit dem Draht von 0,1 mm nur eine. Als Beispiel ist die Versuchsreihe mit dem 0,6 mm Draht in Tabelle 2 wiedergegeben.

Bei den drei Drahtproben blieb zwischen 973 und 1215° die Absorption in allen Fällen gering; sie schwankte unregelmäßig zwischen 0,6 und 2,3 cm³ N₂ auf 100 g Mo. Bei tiefer Temperatur (840°) wurde sehr langsam mehr Stickstoff aufgenommen (Tabelle 2, Nr. 9). Ein Einfluß des Drahtquerschnittes war nicht erkennbar. Die Absorptionsgeschwindigkeit fiel rasch mit abnehmender Temperatur.

Der „geglühte“ Molybdändraht von 0,6 mm wurde im Anlieferungszustand und nach Absorption von 4,6 cm³ N₂/100 g Mo (Tabelle 2, Nr. 9) röntgenographisch aufgenommen. Beide Filme zeigten nur Molybdänlinien, keine neue Phase. Eine Aufweitung des Gitters durch den aufgenommenen Stickstoff war nicht erkennbar¹⁾.

Tabelle 2

„Geglühter“ Molybdändraht von 0,6 mm Durchmesser.
Stickstoffabsorption gemessen mit 33,3 g Draht

Nr.	Absorbiert cm ³ N ₂ /100 g Mo	t° C	Einstellzeit in Stunden
3	1,6	1052	8 +
4	1,4 !	1052	12
5	1,8	973	11 ↓
6	1,7	973	11
7	2,2	841	11 ↓
8	3,4	841	60
9	4,6	841	175
Abgekühlt, Drahtprobe entnommen zu Röntgenaufnahme			
13	1,8	1005	9 ↑
15	1,4 !	973	9 ↓
Abgepumpt, dann 10 Stunden in H ₂ von 1 Atm. bei 1000° geglüht			
18	1,6	1005	2 +
19	2,0	981	8 ↓
20	1,8	1016	17 ↑

Im Schliffbild zeigten die „geglühten“ Molybdändrähte Ziehstruktur, obschon sie vor der Anlieferung kurze Zeit bei 1400° geglüht worden waren (vgl. auch S. 169f.). Auch bei der Stickstoffbehandlung ging die Struktur nicht verloren. Die Rekristallisations-

¹⁾ G. HÄGG, Z. phys. Chem. B 7 (1930), 339.

temperatur der Drähte lag also erheblich höher als bei dem Blech, das schon beim Erhitzen in Stickstoff auf 1050° rekristallisierte.

Die Biegezahlen der 0,6 und 0,3 mm starken Drähte blieben nach dem Glühen in Stickstoff unverändert (vgl. die Zusammenstellung der Biegezahlen in Tabelle 5).

„Ungeglühte“ Molybdändrähte

Es standen vier „ungeglühte“ Drähte zur Verfügung: je einer von 0,6, von 0,3 und 0,1 mm Durchmesser und das früher von K. BRÜNING untersuchte Muster von 0,3 mm (als Probe A bezeichnet). Die Drähte waren elastisch; oberflächlich hafteten noch Spuren der beim Ziehen benutzten Graphitschmiere, die beim Erhitzen in Wasserstoff auf 1000° verschwanden. In ihrem Verhalten gegen Stickstoff waren die vier Muster paarweise verschieden; die Drähte von 0,6 und 0,3 mm nahmen erheblich weniger Stickstoff auf als die beiden anderen.

Die beiden mit dem 0,6 mm-Draht durchgeführten Versuchsreihen a und b und die Messungen mit dem 0,3 mm-Draht sind in

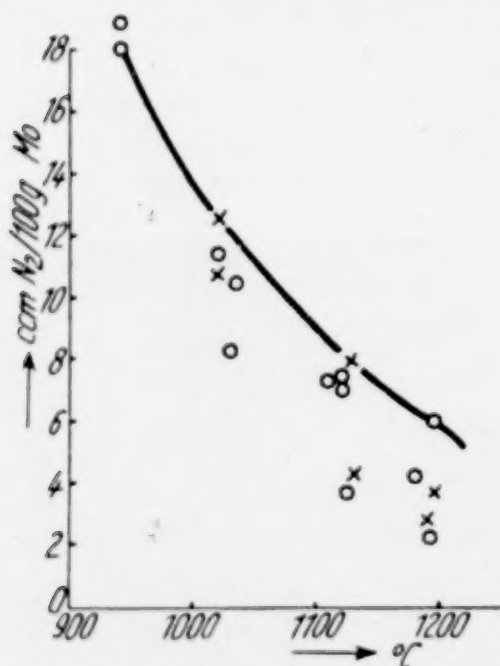


Fig. 3. „Ungeglühter“ Draht, 0,6 mm

× × × Versuchsreihe a
○ ○ ○ „ b

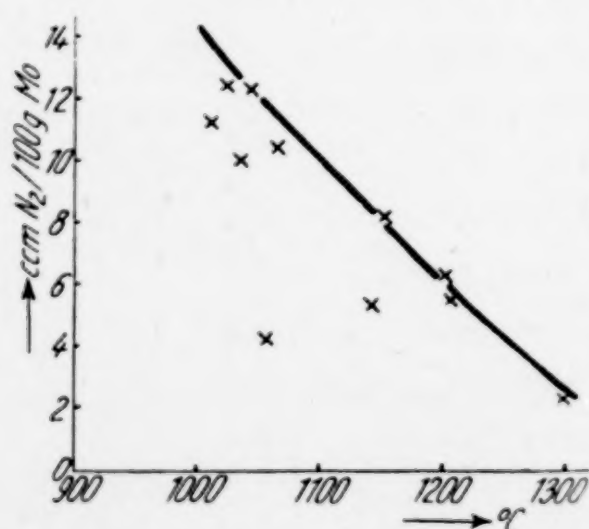


Fig. 4

„Ungeglühter“ Draht, 0,3 mm

Fig. 3 und 4 wiedergegeben. Die Stickstoffaufnahme brauchte bei 1200° etwa 1 Stunde, bei 1100° 8 Stunden, bei 940° aber 18 Tage. Die Werte streuten stark; hohe Absorptionszahlen wurden vorwiegend erhalten, wenn der aufgenommene Stickstoff durch Abpumpen entfernt und frischer Stickstoff aufgegeben worden war. Die in beiden

Figuren durch je eine Kurve zusammengefaßten Höchstwerte stimmen nahe überein.

Die Stickstoffaufnahme des 0,1 mm-Drahtes ist aus Fig. 5 zu ersehen. Nur wenig höher liegt die von K. BRÜNING gemessene Absorptionskurve¹⁾ der Probe A. Einige von uns neu bestimmte Werte zwischen 997 und 1070° fallen sehr nahe an die alte Kurve (Tabelle 3, Nr. 4—6 und Fig. 5).

Tabelle 3

„Ungeglühter“ Molybdändraht von 0,3 mm (Probe A).
Stickstoffabsorption gemessen mit 33,3 g Draht

Nr.	Absorbiert cm ³ N ₂ /100 g Mo	t° C	Einstellzeit in Stunden
4	21,9	1070	24 +
5	30,5	997	12 ↓
6	30,1	1019	14 ↑
10	57,4	836	251
14	121,5	851	510
19	135,3	843—825	276
20	159,7	840	648

Folgende Zusammenstellung gibt den Vergleich aller untersuchten Drähte:

Drahtmuster	cm ³ N ₂ /100 g Molybd.	
	1000°	1200°
„Geglühte“ Drähte*)	Zwischen 2,6 u. 0,7 schwankend	
„Ungeglühte“ Drähte 0,6 u. 0,3 mm (Höchstwerte) . . .	14	6
„Ungeglühte“ Drähte 0,3 mm A u. 0,1 mm	30	10—12

*) Etwa dieselben Grenzen gelten für Molybdänblech.

Die mit Probe A zwischen 936 und 1168° gemessenen Absorptionen sind von SIEVERTS und BRÜNING als echte Löslichkeitswerte angesehen worden, weil sie sehr gut in das Diagramm der Löslichkeit von N₂ in Fe—Mo—Legierungen passen und weil bei 1140 und bei 936° nachgewiesen werden

konnte, daß die Menge des absorbierten Stickstoffs der Quadratwurzel aus dem Stickstoffdruck proportional ist. Die in Fig. 5

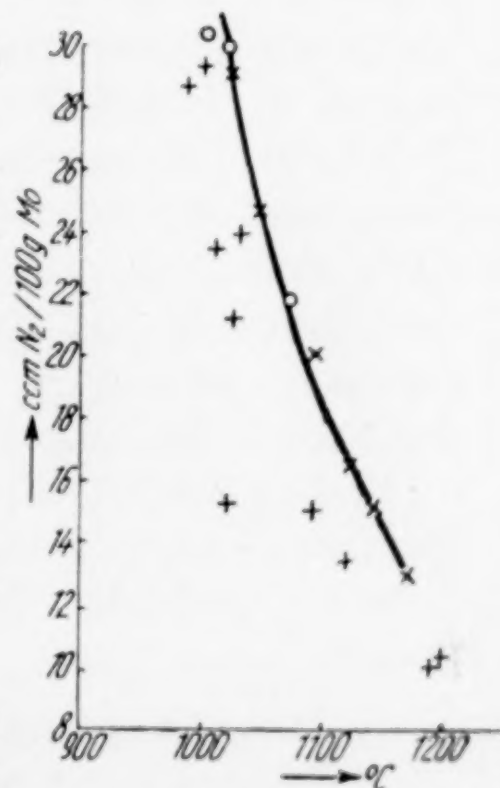


Fig. 5. Ungeglühte Drähte 0,3 mm A

× × × BRÜNING
○ ○ ○ diese Arbeit
+ + + ungeglühter Draht 0,1 mm

¹⁾ Der Wert für 936° (58,8 cm³/100 g Mo) liegt außerhalb der Figur.

gezeichnete Kurve ist also die Löslichkeitskurve des Stickstoffes von Atmosphärendruck in „aktivem“ Molybdän. Aus weiteren Messungen läßt sich schließen, daß die Löslichkeitskurve unterhalb 936° zunächst ihren Charakter beibehält¹⁾.

Geht man mit der Temperatur weiter hinunter²⁾, so wird die Absorption viel größer. So wurde in dem Versuch der Tabelle 3 zum Schluß 110 Tage auf $825\text{--}850^{\circ}$ in Stickstoff erhitzt, wobei $160\text{ cm}^3/100\text{ g Mo}$ ($= 1,4\text{ Atom-\% N}$) aufgenommen wurden. Bei einem ähnlichen Versuch wurde die Gasaufnahme bei $80\text{ cm}^3\text{ N}_2/100\text{ g Mo}$ unterbrochen³⁾.

Die Beobachtungen machen es wahrscheinlich, daß bei tieferen Temperaturen (etwa unterhalb 850°) ein Nitrid entsteht.

Röntgenographische Prüfung

In der Tat zeigten die „ungeglühten“ Drähte nach der Behandlung mit Stickstoff die Linien einer neuen Phase, die überraschenderweise mit keiner der von HÄGG⁴⁾ angegebenen Nitridphasen übereinstimmte. Sie fand sich immer, wenn ein „ungeglühter“ Draht bei höherer Temperatur Stickstoff gelöst hatte und dann langsam in Stickstoff abgekühlt war. — In der Tabelle 4 sind die Linien von drei Aufnahmen wiedergegeben. Unter der Nummer des Films steht der Stickstoffgehalt und die Temperatur, bei der das Gas aufgenommen wurde. Von der Konzentration des Stickstoffes, die zwischen $18\text{ und }160\text{ cm}^3\text{ N}_2/100\text{ g Mo}$ wechselte⁵⁾, ist die Lage der Linien unabhängig. Die Struktur der Phase und ihr N_2 -Gehalt sind noch nicht ermittelt.

Neben den Linien der neuen Phase erscheinen überall die unveränderten Linien des reinen Molybdäns. Die feste Lösung des Stickstoffes in Molybdän zerfällt also beim Abkühlen in Nitrid und Metall⁶⁾.

¹⁾ Gleichgewichtseinstellungen waren zu zeitraubend.

²⁾ Andeutungen für größere Stickstoffaufnahme unterhalb 860° zeigen sich auch bei Mo-Blech (Tabelle 1, 9 und 10) und dem „geglühten“ Draht (Tabelle 2, 7 und 9).

³⁾ Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit fallender Temperatur rasch ab. Der mit $80\text{ cm}^3\text{ N}_2$ beladene Draht nahm bei 700° kein Gas mehr auf.

⁴⁾ G. HÄGG, Z. phys. Chem. B 7 (1930), 339.

⁵⁾ In einem Fall (Film 24, Probe A) war die Stickstoffmenge viel kleiner (aber sicher größer als $3\text{ cm}^3\text{ N}_2$). Ein Präparat mit $80\text{ cm}^3\text{ N}_2/100\text{ g Mo}$ gab die gleichen Linien (Film 4, Draht $0,6\text{ mm}$).

⁶⁾ Auch HÄGG findet, daß das Mo-Gitter nicht verändert wird und schließt auf eine sehr geringe Löslichkeit von N_2 in Mo.

Tabelle 4

DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen der stickstoffhaltigen „ungeglühten“ Drähte
Kameradurchmesser 57 mm; Stäbchenkorrektur berücksichtigt
Kupfer $K\alpha$ -Strahlung

Nr.	Intensität	Film 11 ¹⁾	Film 19	Film 29	
		Draht 0,3 mm A 160 cm ³ N ₂ (840°) 9/2	Draht 0,6 mm 18 cm ³ N ₂ (940°) 9/2	Draht 0,6 mm 18 cm ³ N ₂ /100 g Mo (800°) 9/2	
Nitridphase					
1	sw	—	16,8	17,0	
2	sw	18,7	18,4	18,3	
3	sw	19,9	19,7	20,3	
4	st	—	25,6	25,7	
5	st	31,0	30,6	30,8	
6	st	34,3	34,3	34,3	
7	sw	37,3	37,0	37,2	
8	sssw	38,0	37,6	38,0	
9	sssw	39,8	39,9	39,8	
10	sssw	43,4	42,2	42,6	
11	sw	45,0	45,0	44,8	
12	sssw	52,2	51,4	52,8	
13	sst	56,7	56,1	56,5	
14	sw	59,0	59,3	58,9	
15	sw	61,4	61,1	61,3	
16	sw	63,6	63,3	63,8	
17	sw	68,3	68,2	68,2	
Molybdän(α -Phase)					Mo unbehandelt
1	st	19,3	19,3	19,4	19,6
2	sst	28,8	29,0	28,9	28,8
3	ssst	36,5	36,7	36,4	36,2
4	sw	43,4	43,6	43,3	43,0
5	st	50,2	50,1	50,3	49,9
6	ssst	57,6	57,9	57,7	57,4
7	ssst	66,0	66,2	66,1	66,0

Metallographische Untersuchung

Im Anlieferungszustand unterscheiden sich die „ungeglühten“ Drähte nur sehr wenig von den „geglühten“. Im Längsschliff zeigten beide Ziehstruktur. Im Querschnitt war erst bei 1300facher Vergrößerung ein Unterschied sichtbar. Während bei den „ungeglühten“ Drähten die einzelnen Körner verzerrt und wirr durcheinander gestaucht waren, waren sie bei den „geglühten“ Drähten regelmäßig ausgebildet und hatten alle nahezu die gleiche Größe (Fig. 6).

Nach langem Glühen in Stickstoff bis 1200° blieb die Ziehstruktur erhalten, doch waren besonders in der Mitte des Draht-

¹⁾ Nach dem Abschleifen mit Sandpapier zeigte der Draht dieselben Linien (vgl. auch Seite 168, Anm. 5).

querschnittes die Kristallite gewachsen. Die stickstoffhaltigen Drähte enthielten einen neuen, nach dem Ätzen dunkelgefärbten Bestandteil,

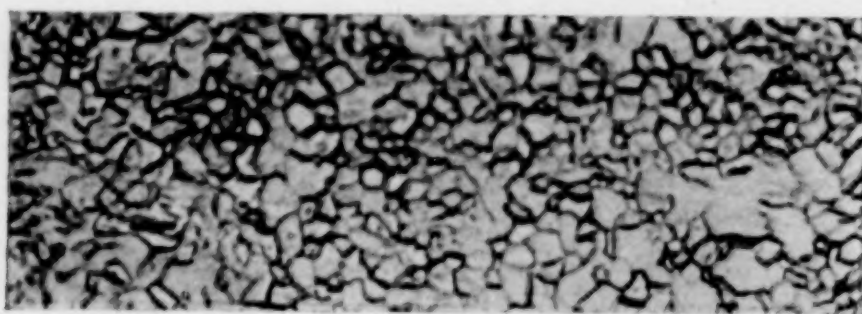


Fig. 6 × 1300
„Geglühter Mo-Draht“ 0,6 mm, Anlieferung



Fig. 7 × 1300
„Ungeglühter Mo-Draht“ 0,6 mm mit $10,5 \text{ cm}^3 \text{ N}_2/100 \text{ g Mo}$

der am Rand der Drähte angereichert war. Eine Aufnahme der Randzone des 0,6 mm Drahtes mit $10,5 \text{ cm}^3 \text{ N}_2/100 \text{ g Mo}$ zeigt Fig. 7.

Biegefestigkeit

Die mechanischen Eigenschaften der „ungeglühten“ Drähte veränderten sich bei der Stickstoffaufnahme sehr erheblich. Im Anlieferungszustand waren sie elastisch und besaßen hohe Biegefestigkeit. Diese ging bei der Stickstoffbehandlung völlig verloren. Tabelle 5 gibt eine Übersicht über die mechanischen Eigenschaften aller untersuchten Drähte. Die Biegezahlen sind Mittelwerte aus je 20 Messungen.

Tabelle 5 (Biegezahlen)

Vorbehandlung	Draht 0,3 mm	0,6 mm	Eigenschaften	Bruchfläche
„Geglühte“ Drähte				
Anlieferungszustand .	18—20	11—12	} weich und biegsam	} zum Teil faserig
4,6 cm ³ N ₂ /100 g Mo .		11—12		
1,0 cm ³ N ₂ /100 g Mo .	18—20			
„Ungeglühte“ Drähte				
Anlieferungszustand .	22—24	14—16	elastisch	faserig
160 cm ³ N ₂ /100 g Mo .	2—3		spröde	glatt
18 cm ³ N ₂ /100 g Mo .		2—3	spröde	glatt
Nach Entfernung des Stickstoffs	18—20	12—13	{ weich und biegsam	{ zum Teil faserig

Der charakteristische Unterschied der Bruchflächen der „ungeglühten“ Drähte im Anlieferungszustand und nach Stickstoffaufnahme wird durch die Fig. 8 und 9 deutlich. Objekt war der „ungeglühte“ Draht von 0,3 mm, im Anlieferungszustand (Fig. 8) und nach Aufnahme von $160 \text{ cm}^3 \text{ N}_2/100 \text{ g Mo}$. Die nachträglich durch Erhitzen im Vakuum von Stickstoff befreiten Drähte waren



Fig. 8 $\times 13$
„Ungeglühter Mo-Draht“
0,3 mm A
Anlieferung

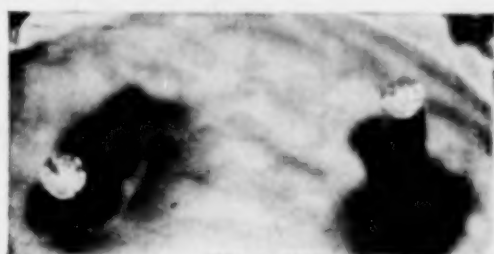


Fig. 9 $\times 13$
„Ungeglühter Mo-Draht“
0,3 mm A mit $160 \text{ cm}^3 \text{ N}_2/$
100 g Mo

in ihrem Verhalten den „geglühten“ Drähten sehr ähnlich (Tabelle 5, letzte Zeile).

Aus den Versuchen folgt, daß das Absorptionsvermögen gezogener Molybdändrähte für Stickstoff durch das in der Technik ausgeübte kurze Glühen bei 1400° in Formiergas fast vollständig vernichtet wird¹⁾. Vielleicht hängt das mit der beginnenden Neuordnung der Kristallite zusammen. Aber auch „ungeglühte“ Drähte haben wechselndes Absorptionsvermögen. Es könnte sein, daß kleine Drahtdurchmesser, also starke Verformung, die Gasaufnahme günstig beeinflussen, so daß nur mit dünnen Drähten die höchsten Absorptionen zu erzielen sind.

Molybdänpulver

An einem mit Wasserstoff bei 1000° vorbehandelten Molybdänpulver hat K. BRÜNING (l. c.) bei 823° nach 5 Tagen eine Aufnahme von $377 \text{ cm}^3 \text{ N}_2/100 \text{ g Mo}$ ($= 3,2 \text{ Atom-\%}$) gemessen. Die Absorption war noch nicht beendet. Eine Strukturaufnahme wurde damals nicht gemacht. Beim Erhitzen in Stickstoff von Atmosphärendruck fing das Produkt bei 863° an Gas zu verlieren. Nahe dieser Temperatur betrug also der Dissoziationsdruck 760 mm.

¹⁾ 5 Minuten langes Glühen in N_2 bei 1400° setzte die Stickstoffabsorption des 0,3 mm Drahtes der Fig. 2 bei 1100° von 14,6 auf $5,9 \text{ cm}^3 \text{ N}_2/100 \text{ g Mo}$ herab. Die Ziehstruktur war vernichtet.

Da es nicht gelang, diesen Versuch mit Erfolg zu wiederholen, so wurden stickstoffreichere Produkte nach der Vorschrift von HÄGG¹⁾ durch Erhitzen von Molybdänpulver im Ammoniakstrom auf 700° dargestellt.

An einem so gewonnenen Nitrid mit 6,1 Gew.-% Stickstoff (30,8 Atom-%) wurden zunächst Zersetzungsgeschwindigkeiten bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Sie nahmen mit steigender Temperatur rasch zu, waren aber auch bei 1120° noch gering.

°C	Zersetzter Anteil in %	Stunden
950	10	39
1038	30	23
1120	50	2,5—5

In einer zweiten Versuchsgruppe wurde die Stickstoffaufnahme durch ein Nitrid mit 4,3 Gew.-% N (23,5 Atom-%) untersucht. Die Absorption verlief sehr langsam. Nach 35 Tagen war bei 820° der Stickstoffgehalt auf 6,22% (31,2 Atom-%) gestiegen. Nun wurde evakuiert und weiter bei 820° erhitzt; nach 160 Stunden änderte sich der Druck von 361 mm nicht mehr. Noch zweimal wurde Stickstoff abgepumpt. Die sich einstellenden Enddrucke waren 362 und 364 mm. Das Produkt enthielt nun 6,02% Stickstoff (30,5 Atom-%). Legt man für 820° einen Gleichgewichtsdruck von 362 mm zugrunde, so kann man für den Dissoziationsdruck von 1 Atm. die Temperatur 860° abschätzen.

Für die Strukturuntersuchung dienten die bei den Dissoziationsversuchen benutzten Präparate mit Stickstoffgehalten von 6,02 und 6,22% N. Der Gehalt wurde dann durch sehr langes Erhitzen in Stickstoff (6½ Monat) bei 820° auf 6,7 Gew.-% N (33,0 Atom-%) gebracht. Obschon die drei Präparate vor der Entnahme der Proben sehr langsam in Stickstoff gekühlt worden waren, zeigten die Aufnahmen nur die Linien der β -Phase. Diese hat nach HÄGG oberhalb 600° in der Nähe von 28 Atom-% N ein schmales Homogenitätsgebiet, und zerfällt bei langsamem Abkühlen vollständig in die α -Phase (Mo) und die γ -Phase (Nitrid mit etwa 33 Atom-% N). Wir haben keine weiteren Versuche angestellt, um die von uns gefundene Abweichung zu erklären. Nach der Strukturuntersuchung ist es sehr wahrscheinlich, daß der gemessene Dissoziationsdruck von 362 mm

¹⁾ G. HÄGG, Z. phys. Chem. B 7 (1930), 339; vgl. auch G. G. HENDERSON u. I. C. GALLETHY, Journ. Soc. chem. Ind. 27 (1908), 389.

bei 820° (und der daraus geschätzte Druck von 760 mm bei 860°) dem Gleichgewicht zwischen α - und β -Phase entspricht¹⁾.

Die Entstehung der γ -Phase durch unmittelbare Gasaufnahme in Stickstoff von Atmosphärendruck ist nicht zu erwarten, weil bei praktisch brauchbaren Versuchstemperaturen die Dissoziationsdrucke eine Atmosphäre überschreiten²⁾. Ein im Ammoniakstrom gewonnenes Nitrid mit 7,5% N (35,7 Atom-%) lieferte nur Linien der γ -Phase, ebenso ein aus Molybdäntrichlorid und Ammoniak hergestelltes Nitrid mit unbekanntem Stickstoffgehalt³⁾.

Zusammenfassung

Untersucht wurde das Verhalten von Molybdän gegen Stickstoff von Atmosphärendruck bei verschiedenen Temperaturen.

1. Molybdänblech und bei 1400° „geglühte“ Molybdändrähte absorbieren zwischen 900 und 1200° nur sehr geringe Mengen Stickstoff. Dabei ändern sich Gefüge und Biegezahlen der Drähte nicht, während das Blech rekristallisiert und brüchig wird. Die DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen zeigen nur die Molybdänphase.

2. „Ungeglühte“ Molybdändrähte absorbieren erheblich größere Mengen Stickstoff, verhalten sich aber nicht immer gleich, und selbst mit einer Probe ist es schwer, übereinstimmende Werte zu erhalten. Das höchste Lösungsvermögen wurde an Drähten von 0,3 mm Querschnitt und 0,1 mm Querschnitt beobachtet. Die hier gemessenen Absorptionen entsprechen Gleichgewichten zwischen Stickstoff von Atmosphärendruck und der homogenen Lösung von Stickstoff in Molybdän.

Werden „ungeglühte“ Drähte, die bei hoher Temperatur Stickstoff gelöst haben, in Stickstoff abgekühlt, so scheidet sich eine bisher nicht bekannte Nitridphase aus, die neben Molybdän röntgenographisch und mikroskopisch nachweisbar ist. — Bei der Stickstoffbehandlung

¹⁾ Das von K. BRÜNING aus Mo-Pulver und Stickstoff gewonnene Nitrid mit 3,2 Atom-% N erreichte bei 863° Atmosphärendruck (l. c.). — Der Zersetzungsdruk der neuen Nitridphase ist nicht bekannt, doch zeigt die starke Absorption bei 850° (vgl. S. 168), daß etwa von dieser Temperatur abwärts die neue Phase in Stickstoff von Atmosphärendruck entsteht.

²⁾ G. HÄGG gibt an, daß der Druck bei 750° größer sei als 1 Atm. Aus der von B. NEUMANN, C. KRÖGER u. H. KUNZ [Z. anorg. u. allg. Chem. **218** (1934), 387] bestimmten Bildungswärme eines Molybdännitrids von der ungefähren Zusammensetzung Mo_2N (33,2 kcal für die Aufnahme von 1 Mol Stickstoff) ergibt sich nach der NERNST'schen Näherungsformel für 750° ein Druck von 5 Atm.

³⁾ A. ROSENHEIM u. H. J. BRAUN, Z. anorg. Chem. **46** (1905), 311.

werden die biegsamen „ungeglühten“ Molybdändrähte spröde und brüchig. Die vorher faserige Bruchfläche wird glatt. Die Ziehstruktur bleibt erhalten. Stellenweise ist Rekristallisation erkennbar.

3. Eine aus Ammoniak und Molybdänpulver hergestellte Nitridprobe mit 23,5 Atom-% N absorbierte bei 820° noch reichlich Stickstoff. Das so erhaltene Produkt mit 30,5 Atom-% N übt bei 820° einen Dissoziationsdruck von 362 mm Hg aus. Die röntgenographische Untersuchung ergab für Nitride mit 30,5 bis 33,0 Atom-% N die von Hägg beschriebene β -Phase. — Ein Nitrid mit 35,7 Atom-% N zeigte die γ -Phase.

Jena, Chemisches Laboratorium der Universität, den 26. August 1936.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. August 1936.

Natur und Aufbau der Eisensalmiake

Ein Beitrag zur Kenntnis der anomalen Mischkristalle¹⁾

Von ERHARD GRUNER und LOTHAR SIEG

Mit 4 Figuren im Text

I. Einführung

Die aus ferrichloridhaltigen Salmiaklösungen kristallisierenden „Eisensalmiake“, die „Rubini salmiaci“ SCHEELE's²⁾, gelten seit ihrer Wiederentdeckung³⁾ als der Prototyp der anomalen Mischkristalle⁴⁾. Da ihre typischen Eigenschaften nur verstreut in der älteren Literatur zu finden sind, seien sie hier kurz zusammengestellt:

1. Ammoniumchlorid kristallisiert bei Gegenwart von Ferrichlorid aus seinen wäßrigen Lösungen in Form gelb bis rot gefärbter Würfel. Würfelskelette und eingeschnürte Würfel wurden bisweilen beobachtet (O. LEHMANN, l. c.).

2. Diese Eisensalmiake zeigen meist starke optische Anomalien: starke Doppelbrechung und deutlichen Pleochroismus⁵⁾, doch bleiben diese mitunter auch aus. Die Doppelbrechung verschwindet nach einiger Zeit wieder, besonders beim Erwärmen⁶⁾.

3. Der Gehalt der Eisensalmiake an Ferrichlorid zeigt überraschende Unregelmäßigkeiten⁷⁾, dementsprechend stehen sie auch nicht im Gleichgewicht mit ihren Mutterlaugen. Eisenreiche geben (abhängig von der Zeit) einen Teil des Eisens wieder an die Mutter-

¹⁾ Inhaltlich vorgetragen auf der Tagung der südwestdeutschen Chemie-
dozenten, April 1936 in Darmstadt.

²⁾ Diese Salze sind vielleicht schon BASILIUS VALENTINUS bekannt gewesen.
Vgl. J. W. RETGERS, Z. phys. Chem. **12** (1893), 583.

³⁾ O. LEHMANN, Molekularphysik **1** (1883), 427; E. C. J. MOHR, Z. phys.
Chem. **27** (1898), 193; J. W. RETGERS, Z. phys. Chem. **9** (1892), 314.

⁴⁾ A. JOHNSEN, N. Jahrb. Min. **1903**, II, 93; H. SEIFERT, Fortschr. Min.
19 (1935), 103 veröffentlichte den I. Teil einer modernen Monographie über die
anomalen Mischkristalle.

⁵⁾ J. W. RETGERS, Z. phys. Chem. **9** (1892), 383.

⁶⁾ J. L. C. SCHROEDER u. VAN DER KOLK, Z. phys. Chem. **11** (1893), 167.

⁷⁾ BAKHUIS ROOZEBOOM, Z. phys. Chem. **10** (1892), 145.

lauge ab¹⁾, und die Zusammensetzung wird stark beeinflußt von Übersättigungsgrad und Kristallisationsgeschwindigkeit²⁾. Die Untersuchungen von BAKHUIS ROOZEBOOM (l. c.) über das System $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{O}$ sind also nicht absolut gültig.

4. Die Eisensalmiake sind stets wasserhaltig. Nach ROOZEBOOM (l. c.) und A. JOHNSON (l. c.) stehen FeCl_3 und H_2O in ihnen im Verhältnis 1 : 4, doch konnten A. RITZEL (l. c.) und A. NEUHAUS³⁾ zeigen, daß auf ein Mol FeCl_3 etwa ein Mol Wasser kommt.

Die Unsicherheit der älteren Autoren diesen merkwürdigen Körpern gegenüber drückt sich sehr deutlich in den Worten RETGERS aus⁴⁾: „Vielleicht sind sie . . . zum Glück der Wissenschaft bis jetzt ruhen geblieben, weil sie in den zwanziger Jahren eine gefährliche Waffe in der Hand der Gegner des Isomorphismus (wie HAUY, MARX, BROOKE usw.) gewesen wären gegen die schöne Entdeckung von MITSCHERLICH.“ So sind denn auch alle Möglichkeiten des Aufbaus dieser Mischkristalle in der (meist älteren) Literatur behandelt worden⁵⁾, doch meist ohne strenge experimentelle Beweisführung: Einschluß von Ferrichloridhydraten⁶⁾, von Doppelsalzen zwischen NH_4Cl und FeCl_3 ⁷⁾, und von Mutterlauge⁸⁾ in den Ammoniumchloridkristall, wobei auch der Zustand des Ferrichlorids in ihnen als eine „besonders labile Form“ gekennzeichnet wird⁹⁾. Natürlich spielt auch der Begriff „Adsorption“ in vielen dieser Arbeiten eine große Rolle: Vergleiche mit der Aufnahme organischer Farbstoffe durch Kristalle¹⁰⁾, und neuerdings hat D. BALAREW¹¹⁾ für das Zustandekommen dieser Mischkristalle den Ausdruck „innerkristalline Adsorption“ geprägt. Leider aber bringt er die anomalen Mischkristalle vom Typus $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{FeCl}_3$ in direkten Zusammenhang mit den allgemein als echte Mischkristalle betrachteten Systemen der GRIMM'schen Mischkristalle [$\text{BaSO}_4/\text{KMnO}_4$ usw.¹²⁾].

¹⁾ A. RITZEL, Chemie der Erde **1** (1919), 9.

²⁾ A. RITZEL, Chemie der Erde **1** (1919), 270.

³⁾ A. NEUHAUS, Chemie der Erde **5** (1930), 554.

⁴⁾ J. W. RETGERS, Z. phys. Chem. **12** (1893), 589.

⁵⁾ Vgl. K. SPANGENBERG u. A. NEUHAUS, Chemie der Erde **5** (1930), 435.

⁶⁾ E. L. C. SCHROEDER VAN DER KOLK, l. c.

⁷⁾ J. W. RETGERS, Z. phys. Chem. **10** (1892), 145, 550; **12** (1893), 583; E. C. J. MOHR, Z. phys. Chem. **27** (1898), 193.

⁸⁾ Vgl. A. RITZEL, l. c.

⁹⁾ A. RITZEL, l. c., S. 278.

¹⁰⁾ R. MARC, Z. phys. Chem. **79** (1912), 71.

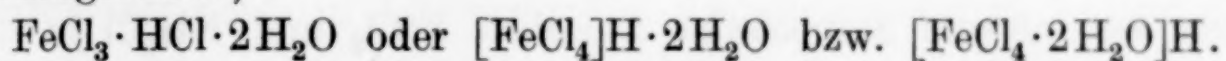
¹¹⁾ D. BALAREW, Z. anorg. u. allg. Chem. **168** (1928), 292; Kolloidchem. Beih. **30** (1930), 249.

¹²⁾ H. G. GRIMM u. G. WAGNER, Z. Elektrochem. **30** (1924), 467; H. G. GRIMM, Z. phys. Chem. **132** (1927), 131; vgl. auch H. SEIFERT, Fortschr. d. Mineral. **19** (1935), 170ff.

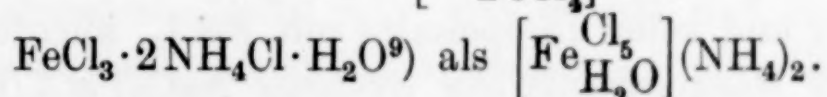
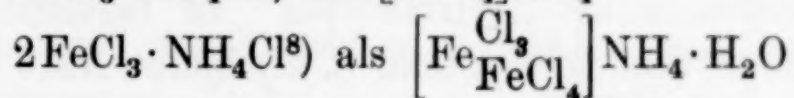
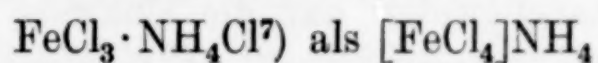
II. Anomale Mischkristalle von NH_4Cl , Darstellung und Existenzgebiete

Es ist auffallend, daß es nur gewisse Verbindungen sind, und zwar ausnahmslos Chloride, nie Salze anderer Säuren, die mit Ammoniumchlorid anomale Mischkristalle bilden können. An erster Stelle steht dabei das Ferrichlorid. Aber auch FeCl_2 , MnCl_2 , NiCl_2 und CoCl_2 werden vom kristallisierenden Ammoniumchlorid aufgenommen¹⁾. Dabei erscheint es erwähnenswert, daß ähnliche Mischkristalle auch im System $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{CuSO}_4/\text{H}_2\text{O}$ auftreten²⁾. Sehr eingehende Beschreibungen anderer anomaler Mischkristalle gaben K. SPANGENBERG³⁾ und A. NEUHAUS⁴⁾.

Man hat allen Grund anzunehmen, daß das Chlorion beider Komponenten eine der Hauptrollen beim Zustandekommen der anomalen Mischkristalle spielt, denn alle diese „adsorbierbaren“ Chloride vermögen unter gewissen Umständen Doppelsalze mit Ammoniumchlorid zu bilden. Das Ferriion zeigt erhebliche Neigung, mit Chlorionen Chloroferriatkomplexe zu bilden⁵⁾, denn schon die auffallend starke Gelbfärbung sehr geringer Mengen von Ferrichlorid in salzsaurer Lösung wird auf die Existenz eines Chloroferriations zurückgeführt⁶⁾:



Die sonst bekannten Doppelsalze zwischen NH_4Cl und FeCl_3 können in analoger Weise formuliert werden:



Auch das Chromichlorid vermag mit NH_4Cl sehr stabile Doppel- bzw. Komplexsalze zu geben, allerdings nur unter gewissen Temperaturbedingungen¹⁰⁾. Da außerhalb dieser Bedingungen offenbar keine

¹⁾ O. LEHMANN, l. c.

²⁾ E. SOMMERFELD, N. Jahrb. Min. 1902, II, 43; A. RITZEL, Chemie der Erde 1 (1919), 270.

³⁾ K. SPANGENBERG u. A. NEUHAUS, Chemie der Erde 5 (1930), 437.

⁴⁾ A. NEUHAUS, Chemie der Erde 5 (1930), 529, 554.

⁵⁾ G. JANDER u. K. F. JAHR, Kolloid-Beih. 43 (1936), 337.

⁶⁾ R. ENGEL, Compt. rend. 104 (1887), 1709.

⁷⁾ E. C. J. MOHR, l. c.; K. HACHMEISTER, Z. anorg. u. allg. Chem. 109 (1920), 179.

⁸⁾ E. C. J. MOHR, l. c.; O. LEHMANN, l. c.

⁹⁾ FRITSCH, Journ. prakt. Chem. 18 (1839), 485; E. C. J. MOHR, l. c.

¹⁰⁾ G. NEUMANN, Ann. 244 (1888), 339.

Neigung zur Bildung von Verbindungen zwischen NH_4Cl und CrCl_3 besteht, tritt Chromichlorid auch nicht so wie FeCl_3 in den NH_4Cl -Kristall ein. Aluminiumchlorid gibt keine Doppelverbindungen mit Ammoniumchlorid, infolgedessen auch keine Mischkristalle.

Auch Kupferchlorid gibt mit Ammoniumchlorid keine anomalen Mischkristalle, obgleich die Neigung des Cupriions zur Bildung von Chlorokomplexen sehr erheblich ist. Der Grund dafür liegt wohl darin, daß das Doppelsalz $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, das man auch als $[\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}](\text{NH}_4)_2$ bzw. als $[\text{CuCl}_4](\text{NH}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ formulieren kann, sich bereits in an CuCl_2 2%igen Lösungen bildet¹⁾, schwerer löslich ist als Ammoniumchlorid und so bevorzugt zur Abscheidung gelangt. Ganz ähnliche Verhältnisse scheinen beim System $\text{ZnCl}_2/\text{NH}_4\text{Cl}/\text{H}_2\text{O}$ vorzuliegen²⁾.

Ferrochlorid, Manganochlorid, Nickel- und Kobaltchlorid geben Doppelverbindungen mit Ammoniumchlorid, wenn die Lösungen genügende Mengen an Schwermetallchloriden enthalten. Ist ihre Konzentration daran nur gering, so tritt stets die Bildung anomaler Mischkristalle auf³⁾. Allerdings berichtet F. W. J. CLENDINNEN⁴⁾, daß Ferrochlorid mit Ammoniumchlorid ausschließlich Mischkristalle geben soll, obwohl Doppelsalze zwischen FeCl_2 und NH_4Cl in der alten Literatur beschrieben werden.

Dem Schrifttum nach scheint sich die Existenz anomaler Mischkristalle mit Schwermetallchloriden auf die Chloride der Alkalien und des Ammoniums als „Wirtskörper“ zu beschränken⁵⁾. Nach F. W. HINRICHSSEN und E. SACHSEL (l. c.) bildet NaCl ausschließlich Mischkristalle und keine Doppelsalze mit FeCl_3 , allerdings enthalten die anomalen Mischkristalle des Systems $\text{NaCl}/\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{O}$ nur sehr wenig FeCl_3 , meist unter 1%. Kaliumchlorid⁶⁾ und Ammoniumchlorid geben bei Überschuß des Wirtskörpers Mischkristalle, bei Überschuß an FeCl_3 dagegen Doppelsalz, was seine Bestätigung durch die Versuche der Tabelle 1 findet. Rubidium und Caesiumchlorid endlich neigen überwiegend zur Bildung von Doppelsalzen. Mischkristalle der entsprechenden Bromide und Jodide sind unbekannt oder unsicher. Danach bleibt eine nutzbringende Untersuchung anomaler

¹⁾ P. A. MEERBURG, Z. anorg. Chem. **45** (1905), 1.

²⁾ P. A. MEERBURG, Z. anorg. Chem. **37** (1903), 199.

³⁾ F. W. HINRICHSSEN u. E. SACHSEL, Z. phys. Chem. **50** (1905), 81.

⁴⁾ F. W. J. CLENDINNEN, Journ. chem. Soc. **121** (1922), 801; A. C. D. RIVETT u. F. W. CLENDINNEN, Journ. chem. Soc. **123** (1923), 1634.

⁵⁾ Vgl. hierüber auch A. NEUHAUS, l. c., S. 585.

⁶⁾ Nach A. NEUHAUS bildet KCl keine anomalen Mischkristalle.

Mischkristalle auf die Systeme $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{O}$ und $\text{KCl}/\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{O}$ beschränkt, die beide Mischkristalle mit erheblichen Eisengehalten liefern.

Für das Zustandekommen anomaler Mischkristalle mit Ammoniumchlorid kann man die folgende Faustregel aufstellen:

Schwermetallchloride, die mit NH_4Cl entweder keine Doppelsalze bilden können oder solche, die in sehr hohem Maße dazu befähigt sind bzw. solche, deren Doppelsalze schwer löslich sind, geben keine anomalen Mischkristalle mit NH_4Cl . Schwermetallchloride, die nur dann Doppelsalze mit NH_4Cl bilden, wenn die Lösung genügende Mengen dieser Chloride enthält, neigen in an Schwermetallchloriden armen Lösungen zur Bildung anomaler Mischkristalle.

Wie A. RITZEL (i. c.) gezeigt hat, sind die Versuchsergebnisse ROOZEBOOMS (l. c.) über das System $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{O}$ ohne Bedeutung, weil zwei grundlegende Faktoren, Übersättigungsgrad und Kristallisationsgeschwindigkeit, dort nicht berücksichtigt worden sind. Eine Wiederholung der ROOZEBOOM'schen Versuche war nicht beabsichtigt, trotzdem sollte aber versucht werden, die Grenzkonzentration an FeCl_3 in Lösungen von Ammoniumchlorid zu ermitteln, jenseits deren keine anomalen Mischkristalle, sondern Doppelverbindungen zwischen NH_4Cl und FeCl_3 auskristallisieren. Die Darstellung der Präparate geschah durch Eindunsten entsprechender Lösungen bei Zimmertemperatur, in einigen Fällen [in Tabelle 1 durch *) kenntlich gemacht] durch rasches Abkühlen und Rühren der heiß gesättigten Lösungen. Dabei zeigt sich einmal, daß die Gehalte der Mischkristalle an FeCl_3 tatsächlich abhängig sind vom Übersättigungsgrad der Lösung und von der Kristallisationsgeschwindigkeit (vgl. Präparat 16 und 34 bzw. 17 und 36) und zum anderen Male, daß nur dann anomale Mischkristalle auftreten, wenn die Lösung auf ein Mol NH_4Cl weniger als 0,5 Mole FeCl_3 enthält. Ist die Lösung reicher an FeCl_3 , so treten zunächst Gemische von anomalen Mischkristallen und Doppelsalz auf, späterhin, von $\frac{7}{10}$ Mol FeCl_3 pro Mol NH_4Cl nur noch das Doppelsalz $\text{FeCl}_3 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ bzw. $[\text{FeCl}_5\text{H}_2\text{O}](\text{NH}_4)_2^1$.

¹⁾ Dieses Doppelsalz soll übrigens nach F. W. J. CLENDINNEN, Journ. chem. Soc. 123 (1923), 1338 nicht existieren. Er sieht es als einen Mischkristall an, dessen Individualität nur durch eine dem Doppelsalz ähnliche Zusammensetzung vorgetäuscht werden soll. Die vorliegenden röntgenographischen Untersuchungen widerlegen jedoch diese Ansicht ebenso wie die Tatsache, daß von einer gewissen Konzentration der Lösung an FeCl_3 an ein inhomogener Bodenkörper entsteht.

Somit beträgt (nach Versuch 35, Tabelle 1) der hier erreichte maximale Gehalt eines Mischkristallpräparates an FeCl_3 13,53%. Das stimmt mit den Ergebnissen von A. RITZEL (l. c.) sehr gut überein. Der theoretische Gehalt des Doppelsalzes an FeCl_3 ist 56,51%. Die etwas zu hohen FeCl_3 -Werte der 5 letzten Versuche der Tabelle 1 sind mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die langsame Kristallisationsgeschwindigkeit des Doppelsalzes und damit begünstigtem Einschluß von FeCl_3 durch große Kristalle zurückzuführen, während bei Präparat 36*) bei rascher Kristallisation nahezu der theoretische Wert erreicht wurde.

Außer den in Tabelle 1 aufgeführten Eisensalmiakten wurde beim Eindampfen einer stark salzsauren Eisenchlorid-Harnstofflösung [1 Mol FeCl_3 , 6 Mole Harnstoff¹⁾] ein prachtvoll kristallisierende Eisensalmiak mit 1,33% FeCl_3 (Präparat 2) erhalten. Weiteres Einengen von dessen Mutterlauge ergab Eisensalmiake mit 2,52% (Präparat 3) bzw. 9,53% FeCl_3 (Präparat 4). Sie schließen sich hinsichtlich ihrer Eigenschaften (Färbung, Röntgenogramme) völlig den in Tabelle 1 angegebenen Eisensalmiakten an.

Tabelle 1

Kristallisation von NH_4Cl -Lösungen mit steigendem FeCl_3 -Gehalt bei Zimmertemperatur

* Durch rasches Abkühlen heiß gesättigter Lösungen

Nr. der Präp.	FeCl_3 -Geh. pro Mol NH_4Cl in der Lösung	Farbe	Kristallform	FeCl_3 -Geh. der Kristalle in %	Röntgenogramme
7	$\frac{1}{1000}$ Mol	S. schw. gelb	Spießige Krist.	0,13	NH_4Cl
8	$\frac{1}{100}$ "	Gelblich	Würfel	0,37	—
9	$\frac{1}{10}$ "	Orange gelb	"	1,04	NH_4Cl
14	$\frac{2}{10}$ "	Gelborange	"	2,04	—
15	$\frac{3}{10}$ "	Orange	"	2,42	—
16	$\frac{4}{10}$ "	Rotorange	"	8,35	NH_4Cl
34*	$\frac{4}{10}$ "	"	"	9,45	NH_4Cl
35*	$\frac{4,5}{10}$ "	"	"	13,53	NH_4Cl
17	$\frac{5}{10}$ "	Orangerot	{ Würfel + rhomb. Krist.	45,95	{ NH_4Cl + Doppels.
36*	$\frac{5}{10}$ "	"	"	56,82	"
18	$\frac{6}{10}$ "	"	"	57,05	—
19	$\frac{7}{10}$ "	Dunkelrot	Rhomb. Krist.	58,23	Doppels.
20	$\frac{8}{10}$ "	"	"	56,91	"
21	$\frac{9}{10}$ "	"	"	57,00	—
6	1 "	"	"	57,87	Doppels.

Bei dem Versuch, aus den Mutterlaugen der in Tabelle 1 erwähnten Präparate durch Einengen weitere Kristallisationen von

¹⁾ Zur Darstellung von Hexaharnstoff-Ferrichlorid. Begünstigt FeCl_3 bei Wasserbadtemperatur die Hydrolyse von Harnstoff unter Bildung von NH_4Cl ?

Eisensalmiak zu erzwingen, zeigte sich, daß nur die Mutterlaugen der Präparate 7, 8, 9, 14 und 15 Eisensalmiake ergaben (Mutterlauge von 14: Eisensalmiak 5,87% FeCl_3 ; Mutterlauge von 15: Eisensalmiak 6,75% FeCl_3). Alle übrigen schieden bei der zweiten Kristallisation das Doppelsalz $[\text{FeCl}_5\text{H}_2\text{O}](\text{NH}_4)_2$ ab.

Tabelle 2

Bildung anomaler Mischkristalle von NH_4Cl mit Schwermetallchloriden außer FeCl_3

Nr. d. Präp.	Lösung pro Mol NH_4Cl	Kristalle	Farbe	Zusammensetzung	Röntgenogramme
22	$\frac{1}{10}$ m- CrCl_3	Skelette	Farblos	Reines NH_4Cl	—
23	$\frac{1}{10}$ m- AlCl_3	"	"	"	—
24	$\frac{1}{10}$ m- CoCl_2	Würfel	Violettblau	8,25% CoCl_2	NH_4Cl
25	$\frac{5}{10}$ m- CoCl_2	"	Dunk.viol.-bl.	11,10% CoCl_2	NH_4Cl
27	$\frac{1}{10}$ m- NiCl_2	"	Gelb	5,33% NiCl_2	NH_4Cl
28	$\frac{5}{10}$ m- NiCl_2	"	"	10,08% NiCl_2	NH_4Cl
30	$\frac{1}{10}$ m- MnCl_2	"	Farblos	6,72% MnCl_2	NH_4Cl
31	$\frac{5}{10}$ m- MnCl_2	"	"	8,31% MnCl_2	NH_4Cl
32	$\frac{1}{10}$ m- FeCl_2	"	"	4,55% FeCl_2	NH_4Cl
34	$\frac{1}{10}$ m- CuCl_2	eig. Krist.-Typ	Grünblau	$[\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}](\text{NH}_4)_2$	eig. Gitter
35	$\frac{2}{10}$ m- CuCl_2	" " "	"	"	" "

III. Röntgenographische Untersuchungen¹⁾

Aus den Tabellen 1 und 2 geht hervor, daß alle anomalen Mischkristalle von Ammoniumchlorid, sowohl solche mit FeCl_3 , als auch die mit anderen Schwermetallchloriden, nur die Interferenzen (DEBYE-SCHERRER) des reinen Ammoniumchlorides geben, ohne Rücksicht auf die Menge des aufgenommenen Fremdchlorides. Dabei zeigt es sich, daß die Gitterkonstanten dieser Mischkristalle sich gegen die des reinen Ammoniumchlorides nicht oder nur höchst unwesentlich verändert haben. Jedenfalls scheint es nicht angebracht, aus den sehr geringen Erhöhungen der Gitterkonstanten auf eine Gitteraufweitung zu schließen, wie dies auch schon A. NEUHAUS (l. c.) bei seinen Untersuchungen anomaler Mischkristalle festgestellt hat.

Tabelle 3

Gitterkonstanten anomaler Mischkristalle

Präparat	Metallchlorid	a in Å	Präparat	Metallchlorid	a in Å
NH_4Cl	—	3,865	25	11,10% CoCl_2	3,868
3	2,52% FeCl_3	3,868	28	10,08% NiCl_2	3,867
35*	13,53% FeCl_3	3,870	—	—	—

¹⁾ Die sehr zahlreichen Röntgenaufnahmen fertigte Herr Studienassessor KLÖTZER im Institut für angewandte Röntgenographie der Technischen Hochschule Dresden (Direktor Professor Dr. G. WIEDMANN) an. Beiden Herren sei hiermit herzlichst gedankt.

Demgegenüber zeigen Bodenkörper, die ein zweiphasiges Gemisch darstellen (Versuch 17, 36*, 18, Tabelle 1), außer den Linien des reinen Ammoniumchlorides noch die des Doppelsalzes $[\text{FeCl}_5\text{H}_2\text{O}](\text{NH}_4)_2$. Die Interferenzen von FeCl_3 und $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ treten nirgends auf (Fig. 1).

Wenngleich auch aus den röntgenographischen Untersuchungen keine Feststellungen über die Natur der vom Kristall aufgenommenen eisenhaltigen Verbindungen gemacht werden können, so geht doch

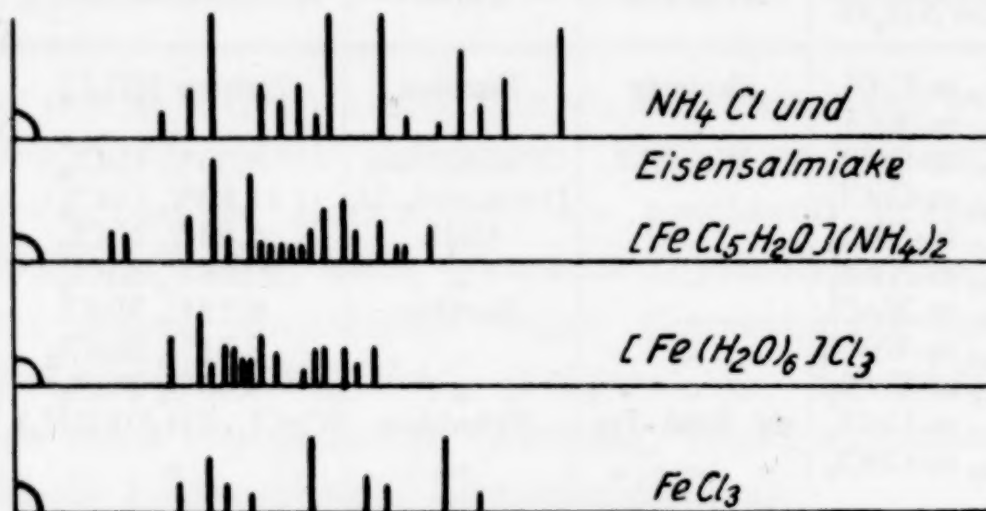


Fig. 1

aus den DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen deutlich die Tatsache hervor, daß die anomalen Mischkristalle unter starken inneren Spannungen stehen. Im Gegensatz zu den Röntgenogrammen des reinen Ammoniumchlorides zeigen die Mischkristalle die für Spannungszustände typischen Erscheinungen. Bei Präparat 28, einem anomalen Mischkristall mit NiCl_2 , ist bei einigen Interferenzen zu beobachten, daß Linien, die beim reinen Ammoniumchlorid aus einer scharf ausgeprägten einzigen Linie bestehen, in zwei, eine stärkere und eine schwächere dicht nebeneinander verlaufenden Linie aufgespalten sind. Bei den Präparaten mit FeCl_3 konnte diese Erscheinung in keinem Falle beobachtet werden. Ob sie mit der von U. DEHLINGER¹⁾ (wohl bisher nur bei Legierungen) beobachteten und beschriebenen Aufspaltung des K-Dublettes bei Gitterstörungen zusammenhängt, läßt sich hier nicht entscheiden.

IV. Der Aufbau der anomalen Mischkristalle²⁾

Von älteren Autoren ist oft die Ansicht vertreten worden, daß das vom Ammoniumchlorid aufgenommene Ferrichlorid samt dem

¹⁾ U. DEHLINGER, Z. Kristallogr. **65** (1927), 615.

²⁾ Den Herren F. MACHATSCHKI (Tübingen) und H. SEIFERT (Berlin) verdanken wir manche Anregungen, die uns die Abfassung dieses Abschnittes erleichterten. Wir danken ihnen herzlichst dafür.

Wasser in Form eines Doppelsalzes zwischen NH_4Cl und FeCl_3 in dem Mischkristall eingelagert sei. Ein exakter Nachweis dieser Ansichten hat indessen nie geführt werden können. Auf Grund eingehender Untersuchungen kommt A. NEUHAUS (l. c.) zu dem Ergebnis, daß bei den Eisensalmiaken das Hydrat $\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, bei den entsprechenden Systemen mit NiCl_2 die Dihydrate als Einlagerungskomponenten anzusehen sind, doch wird die Existenz des Doppelsalzes $[\text{FeCl}_5\text{H}_2\text{O}](\text{NH}_4)_2$ im Eisensalmiak von ihnen abgelehnt. Man kann aber durch einen tensimetrischen Hydratabbau zeigen, daß tatsächlich das Doppelsalz von FRITSCH $[\text{FeCl}_5\text{H}_2\text{O}](\text{NH}_4)_2$ in den Eisensalmiaken enthalten, mindestens aber in ihnen vorgebildet sein muß. Das Doppelsalz hat bei 98°C einen Wasserdampfdruck von 12,0 mm. Die isotherme Abbaukurve ist in Fig. 2 wiedergegeben. Mit der Isotherme dieses Doppelsalzes identisch ist die des anomalen FeCl_3 -haltigen Mischkristalls. Auch hier beträgt der Wasserdampfdruck bei 98°C 12,0 mm (Fig. 2). Verwendet wurde Präparat 35*, das infolge des geringen Wassergehaltes der eisenhaltigen Mischkristalle mit sehr großer Einwaage, außerdem nur mit dem Rohrsystem des Tensieudiometers abgebaut werden konnte.

Nach diesen Feststellungen kann man sich über die Art des Einbaues von $[\text{FeCl}_5\text{H}_2\text{O}](\text{NH}_4)_2$ in den Ammoniumchloridkristall nunmehr gewisse Vorstellungen machen:

Von vornherein scheidet die Annahme einer rhythmischen, schichtenweisen Kristallisation von NH_4Cl und Doppelsalz aus (molekulare Schichten), wie dies von früheren Autoren oftmals angenommen worden ist, weil hier entweder die Interferenzen des Doppelsalzes, wenigstens bei den eisenreichen Mischkristallen auftreten oder aber starke Intensitätsunterschiede beobachtet werden müßten. Da beides nicht der Fall ist, bleibt für die Eingliederung des Doppelsalzes in das Kristallgefüge des Ammoniumchlorides nur die Annahme einer statistischen Verteilung übrig, etwa in dem Sinne, daß an gewissen Stellen des Ammoniumchloridgitters infolge der Neigung der Fe^{+++} -Ionen zur Bildung von Chloroferriatkomplexionen solche entstehen und im Verlaufe der Kristallisation vom wachsenden NH_4Cl -Kristall umschlossen werden.

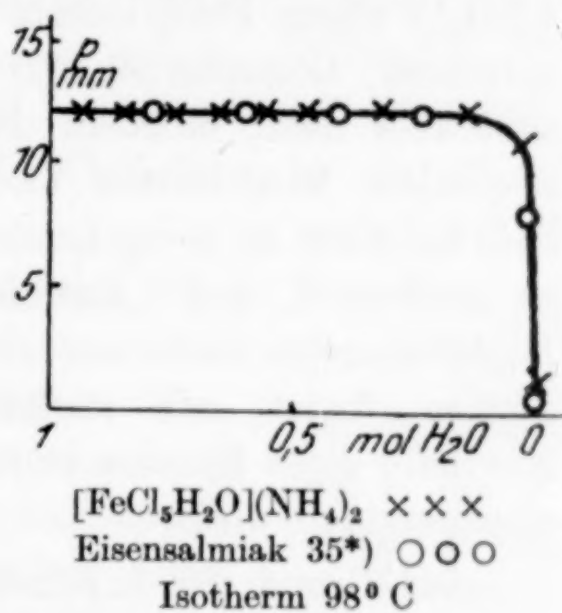


Fig. 2

Theoretisch kann die Anlagerung bis zu maximal $1\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ auf zwei Moleküle NH_4Cl gehen, wie es der Verbindung $[\text{FeCl}_5\text{H}_2\text{O}] \cdot (\text{NH}_4)_2$ entspricht¹⁾. Eine solche weitgehende Einlagerung von $\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in das Ammoniumchloridgitter unter Bildung des Gittergefüges des Doppelsalzes ist jedoch nur bei Lösungen realisierbar, die mehr als 0,5 Mole FeCl_3 auf ein Mol NH_4Cl enthalten (vgl. Tabelle 1). Aber schon aus Lösungen mit 0,45 Molen FeCl_3 auf ein Mol NH_4Cl entstehen bei geeigneter Arbeitsweise Mischkristalle mit der maximal erreichbaren Menge FeCl_3 .

Setzt man die einfachste Möglichkeit voraus, daß sich das eingelagerte $\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zwischen je 4 benachbarte Elementarzellen NH_4Cl „eindrängt“, so würde ein solches Verhältnis $1\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} : 4\text{NH}_4\text{Cl}$ einem FeCl_3 -Gehalt des Mischkristalles von etwa 41% entsprechen. Bodenkörper mit FeCl_3 -Gehalten dieser Größenordnung sind aber nicht möglich. Sie haben sich stets als Gemische von anomalem Mischkristall und Doppelsalz erwiesen. Das bedeutet, daß bei einer so weitgehenden Einlagerung die inneren Spannungen so groß sind, daß „Entmischung“ eintritt (Tabelle 1). Da allen Beobachtungen nach nur etwa 13–14% FeCl_3 eingelagert werden können, findet, rein statistisch betrachtet, eine Einlagerung nur innerhalb eines Raumes statt, der von etwa 12 „Molekülen“ NH_4Cl eingenommen wird.

Auf Grund der experimentellen Ergebnisse wird man sich die Einlagerung von $\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ so vorstellen müssen, daß

- a) der Gitteraufbau des NH_4Cl im wesentlichen unverändert erhalten bleibt, daß aber
- b) die Komponenten des NH_4Cl -Gitters mit dem $\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ derart Bindungen eingehen, daß Teile der Elementarzelle des NH_4Cl nunmehr gleichzeitig Bestandteil des an den betreffenden Stellen entstandenen Komplexions sind (vgl. Fig. 3 und 4).

Hierfür scheinen sich zwei Möglichkeiten zu bieten, die Dinge zu betrachten:

1. Die „Eindrängelung“

Das Gitter des NH_4Cl ist sehr weiträumig. $\frac{1}{3}$ seines Raumes ist nicht durch Ionen erfüllt. Aus den Rauminkrementen²⁾ für Fe^{+++} ,

¹⁾ Unter der Formel $\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ soll nur die Differenz zwischen dem Doppelsalz $[\text{FeCl}_5\text{H}_2\text{O}](\text{NH}_4)_2$ und $2\text{NH}_4\text{Cl}$ verstanden werden.

²⁾ W. BILTZ, Raumchemie der festen Stoffe. Leipzig 1934, S. 238.

H_2O , Cl' und NH_4' und den daraus berechneten Raumerfüllungen von NH_4Cl und $\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ergibt sich, daß insgesamt 4 benachbarte „Moleküle“ NH_4Cl so viel nicht erfüllten Raum besitzen, wie zur Einlagerung eines $\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ benötigt wird. Doch haben wir oben gesehen, daß eine solche Einlagerung nur in weit größerem räumlichen Bereiche möglich ist. Die gleichen Wasserdampfdrucke von $[\text{FeCl}_5\text{H}_2\text{O}](\text{NH}_4)_2$ und dem anomalen Mischkristall fordern, daß $\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bei seiner Einlagerung in das NH_4Cl -Gitter Plätze einnimmt, die die Bildung des komplexen Ions $[\text{FeCl}_5\text{H}_2\text{O}]''$ beim Abbau leicht gestattet, wenn man seine sofortige Bildung bei der Einlagerung nicht von vornherein annehmen will. Dann wird bei der nötigen Masseverdrängung die Einlagerung so vor sich gehen, wie es Fig. 3 schematisch ausdrückt: Zwischen je 4 „Moleküle“ NH_4Cl richtet sich $\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ so aus, daß es zwischen zwei Chlorionen und zwei NH_4' zu liegen kommt. Die Möglichkeit der Bildung von $[\text{FeCl}_5\text{H}_2\text{O}] \cdot (\text{NH}_4)_2$ ergibt sich dann von selbst.

Man kann der Meinung sein, daß beim Vorliegen eines solchen Aufbaues die Interferenzen des betreffenden Doppelsalzes entstehen müßten. Wie weit dabei die statistische, molekulare Verteilung dieser Einschlüsse das Zustandekommen der Doppelsalzinterferenzen verhindert, vermögen wir nicht zu entscheiden. Jedenfalls haben Dutzende von Aufnahmen keinerlei Anhaltspunkte für das Vorhandensein einer Überstruktur ergeben.

2. Isomorpher Ersatz

Die große Neigung des Fe''' -Ions zur Bildung von komplexen Ionen mit Chlorion, d. h. des Ions $[\text{FeCl}_5\text{H}_2\text{O}]''$ in wäßriger Lösung legt die Möglichkeit nahe, daß bei der Kristallisation an Stelle eines NH_4' gelegentlich ein Fe''' und gleichzeitig an Stelle eines Chlorions ein Molekül H_2O in das Ammoniumchloridgitter eingebaut wird (Fig. 4). Dann ergibt sich leicht die koordinative Zusammengehörigkeit von Fe''' und 5 Cl' und 1 H_2O , wenn man die Diagonalebene der NH_4Cl -Elementarzelle zur Basisfläche eines Oktaeders macht, wobei dessen Eckpunkte von 5 Cl' und 1 H_2O besetzt zu denken sind, während das Fe''' an Stelle des NH_4' den Mittelpunkt des Oktaeders, d. h. der an sich erhalten gebliebenen Gitterzelle einnimmt. Eine solche isomorphe Betrachtungsweise erklärt auch,

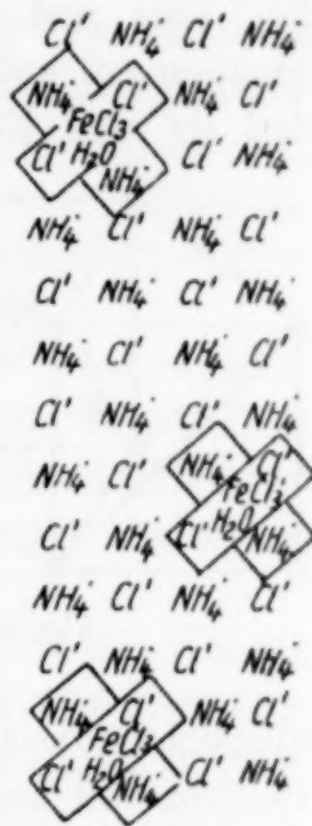


Fig. 3

daß das Verhältnis $\text{Fe}^{+++} : \text{H}_2\text{O}$ selten genau dem Werte 1:1 entspricht. Denn sicherlich können beim Einbau des Wassers in einen Eckpunkt der Zelle ebenso „Fehler“ vorkommen wie bei der Kristallisation des NH_4Cl aus eisenchloridhaltigen Lösungen. Obgleich in einem solchen Gedankengang die Schwierigkeit liegt, daß das große NH_4^+ -Ion durch das etwa 18mal kleinere Fe^{+++} -Ion ersetzt werden soll, so sei dieser Möglichkeit doch der Vorzug gegeben.

Wenn auch bei beiden Möglichkeiten das Elementargefüge des Ammoniumchloridgitters in seinen wesentlichsten Zügen erhalten bleibt, so werden doch infolge der starken Polarisationswirkung des Fe^{+++} -Ions und der damit verbundenen Kräfteverlagerung starke Spannungen auftreten. Offenbar sind diese hier eben nur so groß, daß sie vom Kristall ertragen werden können. Tatsächlich neigen

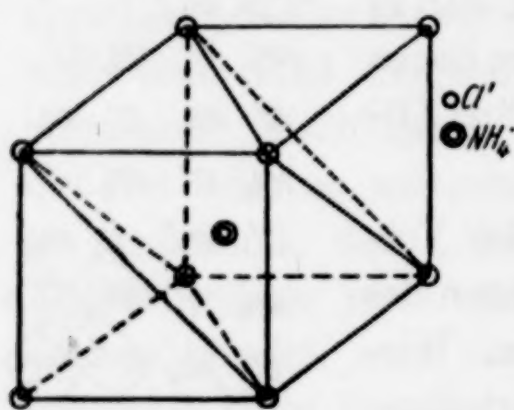


Fig. 4

ja die Kristallographen — in Übereinstimmung mit den eben beschriebenen Ergebnissen und Ansichten — dazu, den anomalen Mischkristallen auf Grund der beobachteten Anomalien erhebliche innere Spannungen zuzuschreiben.

Es ist durchaus denkbar, daß im System $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{O}$ weder die eine noch die andere Interpretationsmöglichkeit streng gilt. Vielmehr ist es bei der Un-

übersichtlichkeit der Vorgänge während der Kristallisation gut vorstellbar, daß beide — weitere Möglichkeiten vermögen wir auf Grund des Tatsachenmaterials nicht zu erkennen — zu gleicher Zeit vor sich gehen. Mit dieser Annahme ist gleichzeitig der Charakter der Verbindungen vom Typus der Eisensalmiake gekennzeichnet: Als Zufallsprodukte einer überstürzten und durch die Neigung zur Komplexbildung „fehlerhaften“ Kristallisation. Als Beweis dafür mag die Unmöglichkeit gelten, selbst unter weitgehend gleichen Arbeitsbedingungen gleichartige Eisensalmiake (d.h. mit gleichem FeCl_3 -Gehalt) zu erhalten. Die Unterschiede dabei betragen mehrere Prozente¹⁾.

Gleichgültig, in welcher der oben angedeuteten Richtungen diese Unterschiede zu suchen sind: Das Produkt der Kristallisation von NH_4Cl aus FeCl_3 -haltigen Lösungen liegt zwischen einer Adsorptions-

¹⁾ So z. B. wurden bei der Reproduktion des Versuches 35*, Tabelle 1, unter gleichen Arbeitsbedingungen und unter Benutzung der gleichen Materialien, Gefäße usw. die folgenden FeCl_3 -Gehalte gefunden: 13,53%, 11,85%, 13,01%, 12,47%, 11,05% und 13,20%.

verbindung und einem Doppelsalz¹⁾. Denn während man bei den ersteren noch nicht weiß, inwieweit rein elektrostatische Kräfte an deren Aufbau beteiligt sind²⁾, muß man die Eisensalmiake infolge der ihren Aufbau maßgeblich beeinflussenden Komplexbildung ohne Zweifel zu den Körpern rechnen, bei deren Aufbau COULOMB'sche Kräfte eine überragende Rolle spielen.

Zusammenfassung

1. Für das Zustandekommen anomaler Mischkristalle mit NH_4Cl wird folgende Regel aufgestellt:

Schwermetallchloride, die mit NH_4Cl entweder keine Doppelsalze bilden können oder solche, die in sehr hohem Maße dazu befähigt sind bzw. solche, deren Doppelsalze schwer löslich sind, geben keine anomalen Mischkristalle mit NH_4Cl . Schwermetallchloride, die nur dann Doppelsalze mit NH_4Cl bilden, wenn die Lösung genügende Mengen dieser Chloride enthält, neigen in an Schwermetallchloriden armen Lösungen zur Bildung anomaler Mischkristalle.

2. Alle anomalen Mischkristalle von NH_4Cl mit Schwermetallchloriden zeigen ausschließlich nur das Röntgenogramm von NH_4Cl , dessen Gitterkonstante auch bei den an Metallchlorid reichsten Mischkristallen kaum verändert ist. Dagegen tragen die Röntgenogramme Anzeigen starker innerer Spannungen.

3. Ein tensimetrischer Hydratabbau zeigt, daß die in den NH_4Cl -Kristall eingelagerte Eisenverbindung das Doppelsalz von FRITSCH $[\text{FeCl}_5\text{H}_2\text{O}](\text{NH}_4)_2$ ist. Die Wasserdampfdrucke sowohl dieses Doppelsalzes als auch des anomalen Mischkristalls betragen bei 98°C 12,0 mm.

4. Es werden Betrachtungen über den möglichen Aufbau der Eisensalmiake angestellt, wobei aus den experimentellen Befunden auf zwei Grundbedingungen geschlossen wird: Der Gitteraufbau des NH_4Cl bleibt in seinen wesentlichsten Zügen unverändert, jedoch gehen FeCl_3 und H_2O mit den Komponenten des Ammoniumchloridgitters derart Bindungen ein, daß Teile der Elementarzelle des Ammoniumchlorides nunmehr gleichzeitig Bestandteil des an den betreffenden Stellen gebildeten Ions $[\text{FeCl}_5\text{H}_2\text{O}]''$ sind.

¹⁾ Vgl. in diesem Zusammenhange: H. SEIFERT, Z. Kristallogr. (A) **83** (1932), 247.

²⁾ Vgl. die Ansichten über den Aufbau der „zeolithischen“ Substanzen (Zeolithe, Permutite und Ultramarine). E. GRUNER u. J. FÖRSTER, Z. anorg. u. allg. Chem. **224** (1935), 369 und frühere Arbeiten.

Dresden, Institut für anorganische und anorganisch-technische Chemie der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. August 1936.

Der Einfluß von Spalten und Rissen bei der Korrosion des Eisens

Von G. TAMMANN und H. WARRENTRUP

Mit 4 Figuren im Text

Bei der Einwirkung von Wasser oder Lösungen von Säuren und Salzen in Wasser auf Eisen ist oft beobachtet worden, daß in Spalten und Rissen verstärkte Korrosion auftritt¹⁾. Diese Erscheinungen sind nach U. R. EVANS²⁾ darauf zurückzuführen, daß sauerstoffhaltige Lösungen dem Eisen verschiedene Grade der Passivität, die mit wachsendem Sauerstoffgehalt ansteigen, erteilen. Dadurch wird das Eisen an den unbelüfteten Stellen unedler als an belüfteten und geht dementsprechend an unbelüfteten schneller in Lösung. Ebenso verlieren passivierte Eisenproben ihr edles Potential, wenn sie mit Porzellan oder anderen indifferenten Stoffen bedeckt werden; das Eisen beginnt dann zu rosten, jedoch beschränkt sich das Rosten auf die Grenzen der feinen Spalten, die durch die Berührung gebildet worden sind³⁾.

Knickversuche

Um das Auftreten verstärkter Korrosion in Spalten und Rissen näher zu verfolgen, wurden geschmirlgelte, etwa 2 cm breite und



Fig. 1

Knickversuch

a) Querschnitt

b) Innenseite einer
Spalthälfte

6 cm lange Streifen aus Eisen (ungeschmolzenes Elektrolyteisen der Vakuumschmelze Hanau) in der in Fig. 1a wiedergegebenen Weise geknickt und in Lösungen von Schwefelsäure oder Salzsäure gebracht. Es bestätigt sich, daß im Innern dieser Spalten verstärkte Korrosion auftrat. An der Knickstelle selbst war das Eisen kaum angegriffen, erst in einiger Entfernung von derselben war eine merkliche Ätzung festzustellen, die nach außen stark zunahm, um dann aber mit scharfer Grenze ab-

¹⁾ G. MASING, Z. f. Metk. **22** (1930), 321.

²⁾ U. R. EVANS, Korrosion der Metalle. Zürich 1926.

³⁾ C. CARIUS, Vortrag Korrosionstagung 1935; vgl. Referat in Die chemische Fabrik **9** (1936), 22.

zubrechen (Fig. 1 b). Die Knickversuche zeigten gleiche Ätzbilder, gleichgültig ob ein harter Walzstreifen geknickt war oder ob derselbe nach dem Knicken bei 750° eine halbe Stunde geglüht worden war. Die stärkere Beanspruchung des Materials an der Knickstelle kann also nicht die Ursache für das Auftreten dieses Ätzbildes sein. Ändert man die Konzentration der Schwefelsäure und Salzsäure von 2 n. bis 0,001 n., so sieht man, daß der Ätzstreifen bei abnehmender Konzentration sich verbreitert und von der Knickstelle weiter entfernt ist. Bei höherer Konzentration ist dagegen der Ätzstreifen schmal und tief und nähert sich der Knickstelle.

Läßt man die geknickten Streifen längere Zeit in der Säure liegen, so werden sie von ihrer Innenseite her durchfressen. Bei etwa 0,4 mm dicken Eisenstreifen zeigten sich in 0,1 n-Schwefelsäure nach etwa 14 Tagen mehrere Löcher, die neben der Knickstelle lagen. Dabei war oft die äußere Oberfläche des Knickstreifens noch nicht angeätzt, sondern nur dunkel angelaufen.

Außer den Ätzstreifen, deren Lage beschrieben wurde, treten auf den Eisenstreifen auch unregelmäßig gelagerte Ätzstellen auf, die sich häufig an den Stellen der Streifen bilden, die auf dem Boden den Glasgefäßen auflagen, also ebenfalls in engen Räumen, zu denen der Sauerstoff der Luft erschwerten Zutritt hat.

Bebindungsversuche

Der Einfluß des Sauerstoffes zeigt sich auch bei den Bebindungsversuchen von Eisenstreifen, die in neutraler und saurer Lösung ausgeführt wurden; doch sind die Ergebnisse verschieden, je nachdem Wolle, Leinen oder Baumwolle zum Umwickeln der Proben verwendet wurden.

In 2 n-Schwefelsäure ergab sich folgendes: die mit Wolle umwickelte Eisenprobe in hartem Zustande war nach sieben Tagen zwischen den Wollfäden stark angegriffen, besonders stark an ihren Kanten, dagegen unter den Fäden weniger stark.

Bei der mit Baumwolle umwickelten Probe war dagegen das Eisen unter den Fäden stärker angegriffen, besonders an den Kanten der Eisenstreifen. Die mit Leinenfäden umwickelte Probe verhielt sich ähnlich wie die mit Baumwolle umwickelte, doch sind die Unterschiede im Angriff zwischen und unter den Fäden nicht so groß wie bei der mit Baumwolle umwickelten Probe. An den Kanten waren unter den Fäden Einschnitte eingefressen. Auf der Breitseite war

das Eisen unter den Fäden teils nicht angefressen, teils zeigte es dort Lochfraß.

In 0,1 n-Kaliumchloridlösung traten nach etwa 3 Tagen im Verhalten der mit Leinen, Baumwolle und Wolle umwickelten Proben die gleichen Unterschiede wie in Schwefelsäure auf. Bei der mit Wolle umwickelten Probe war das Eisen unter den Fäden weniger angegriffen als zwischen den Fäden, wo zum Teil das Eisen so stark angeätzt war, daß die Kristallite des Eisens erkennbar waren, während unter den Fäden die ursprüngliche geschmirgelte Oberfläche noch zu erkennen war.

Bei der mit Baumwolle umwickelten Probe war dagegen das Eisen unter der Probe stärker angegriffen (man sieht den Angriff in Richtung der Fäden), während bei der mit Leinen umwickelten Probe das Metall zuerst unter den Fäden, später aber, wenn sich die ganze Probe mit Rost bedeckt hat, das Eisen zwischen den Fäden am stärksten angegriffen war.

Der Einfluß der Bedeckung mit Sand

Bedeckt man geschmirgelte Eisenplättchen mit Sand (es wurde Quarzmehl verschiedener Feinheit für die Versuche verwendet), und legt sie dann unter Wasser oder 3 n-Schwefelsäure, so wurde in beiden Fällen das Eisen unter dem Sande stärker angegriffen. Besonders bei der Schwefelsäure war der Angriff unter dem Sande bedeutend stärker als an den unbedeckten Stellen, es bildet sich hier Lochfraß aus. Im Wasser war das Metall nach 24 Stunden unter dem Sand angeätzt, während die übrigen Teile noch blank waren.

Die Art des Angriffs verschiedener Säuren auf Eisenplättchen

Zu diesen Versuchen wurden etwa 0,5 mm dicke Walzstreifen aus Elektrolyteisen von der Größe 0,6·2,5 cm verwandt, von denen ein Teil nach dem Walzen (Walzgrad 80%), Schneiden und Schmirgeln 30 Minuten bei 900° geglüht war, während der andere Teil im harten Zustand blieb. Die benutzten Säuren waren dreifach normal.

Nach der Einwirkung der Schwefelsäure sieht man sowohl bei weichgeglühten als auch bei der harten Eisenprobe auf der gesamten Oberfläche eine gleichmäßige Ätzung, doch ist bei letzterer der Angriff an mehreren Stellen punktförmig. Die Breitseiten der weichgeglühten Eisenstreifen werden von Salzsäure gleichmäßig angegriffen, am Rande aber bilden sich Risse, welche in das Metall hineinlaufen und beim Verdrillen der Probe aufreißen. Die harte Probe wird

ebenfalls gleichmäßig angegriffen, doch bilden sich am Rande weniger Risse. Nach der Einwirkung von Phosphorsäure auf harte und weichgeglühte Eisenstreifen bemerkt man, daß die Ränder kaum merklich geätzt werden, während auf den Breitseiten Korngrenzenätzung deutlich zutage tritt. Die Lösung von Überchlorsäure wirkt auf die Oberfläche der Breitseiten der harten Probe nicht merklich ein, wohl aber auf ihre Ränder, von denen aus das Plättchen unterfressen wurde. Bei den ausgeglühten Walzstreifen tritt diese Erscheinung nicht auf, auf einem Teil ihrer Oberfläche war Korngrenzenätzung zu erkennen.

Wenn die Oberfläche der Eisenstreifen ungleichmäßig angegriffen wird, so kann man aus der aufgelösten Eisenmenge oder dem bei der Auflösung entwickelten Wasserstoffvolumen nicht die Auflösungsgeschwindigkeit ableiten. Der Angriff der Schwefelsäure und der Phosphorsäure auf die weichen und harten Eisenstreifen ist ziemlich gleichmäßig und das entwickelte Wasserstoffvolumen v (in Kubikzentimeter pro 1 cm^2 Oberfläche) wächst mit der Zeit z (in Tagen) nach der Gleichung

$$v = a z^2.$$

Diese a -Werte sind im folgenden angegeben.

	a_{hart}	a_{weich}	$\frac{a_{\text{hart}}}{a_{\text{weich}}}$
Schwefelsäure	7,7	0,31	24,8
Phosphorsäure	0,43	0,018	23,9

Das Verhältnis der Auflösungsgeschwindigkeiten für die harten und weichen Proben beträgt bei beiden Säuren etwa 24, obwohl die Werte der Auflösungsgeschwindigkeiten für die beiden Säuren sehr verschieden sind.

Uhrglasversuche

Da sich die zeitliche Ausbildung der Korrosion in Spalten ebenso wie ihre Abhängigkeit von der Weite des Spaltes und der Zusammensetzung der angreifenden Lösung bei den Knickversuchen schlecht verfolgen lassen, wurde zu Uhrglasversuchen übergegangen, welche die Vorgänge bei der Korrosion in den Spalten in vergrößertem Maßstab wiedergeben. Die Uhrglasversuche wurden so ausgeführt, daß auf das etwa $5 \times 5 \text{ cm}$ große Plättchen in der angreifenden Flüssigkeit ein Uhrglas mit der gewölbten Seite nach unten gelegt wurde

(Krümmungshalbmesser des Uhrglases 6,5 cm, Durchmesser seines Randes 5 cm).

Um festzustellen, welche Ergebnisse Uhrglasversuche zeitigen, wenn keine elektrolytische Korrosion auftritt, wurden Uhrglasversuche mit Steinsalz in Wasser und mit Marmor in verdünnter Salzsäure ausgeführt. Beim Uhrglasversuch mit Steinsalz in Wasser



Fig. 2. Uhrglasversuch mit Steinsalz in Wasser

zeigt sich, daß unter der Mitte des Uhrglases das Steinsalz nicht aufgelöst wird. Dort bleibt ein Sockel stehen, während die übrige Oberfläche der Steinsalzplatte gleichmäßig abgetragen wird. Diese Art der Auflösung (Fig. 2) wird bedingt durch

die Strömungen, die sich in der Lösung ausbilden. Die an Natriumchlorid reichere Lösung fließt nach außen von der Steinsalzplatte ab und zieht salzarme Lösung nach, die unterhalb des Uhrglases heranströmt. Diese Erscheinungen haben dieselben Gründe wie das Durchschneiden von Ätzalkalistanzen an der Wasseroberfläche.

Wenn bei der Auflösung sich Gasblasen entwickeln, wie bei der Auflösung von Marmor in verdünnter Salzsäure, so erfolgt die Auflösung des Probestückes in etwas anderer Weise. Die sich entwickelnden Blasen stören die Ausbildung der beschriebenen Strömung und daher bildet sich ein scharf ausgeprägter Sockel wie beim Uhrglasversuch mit Steinsalz in Wasser nicht aus, wohl aber wächst der Angriff der Säure auf den Marmor entsprechend der mit der Entfernung von der Berührungsstelle wachsenden Säuremenge, welche durch die Gasentwicklung in Bewegung gebracht wird.

Ähnliches beobachtet man unter einem Uhrglas auf einer Zink- oder Aluminiumplatte, wenn sie in Salzsäure gelöst werden; mit wachsender Entfernung von der Berührungsstelle des Uhrglases nimmt der Angriff durch die Säure zu.

Uhrglasversuche mit Eisen in Schwefelsäure und Salzsäure

Bringt man ein blankgeschmirkeltes Eisenplättchen in 0,1 n-Schwefelsäure und bedeckt es mit einem Uhrglas, so entsteht in 2 Stunden ringförmig um die Berührungsstelle des Uhrglases mit dem Eisenplättchen ein 0,5 mm breiter Graben von 14 mm Durchmesser. Zu Beginn des Versuches bedeckt sich das Plättchen nach kurzer Zeit mit Wasserstoffblasen, welche auch unter der Berührungsstelle des Uhrglases mit dem Eisenplättchen hervordringen. Einige

Minuten später bemerkt man an der Berührungsstelle einen eben erkennbaren, mattgrau geätzten Kreis von etwa 1 mm Durchmesser. Dieser Ätzkreis, dessen Rand scharf begrenzt ist, wächst mit der Zeit, und zwar in der Weise, daß die neu hinzugekommenen Randgebiete stärker geätzt werden als die schon geätzten Teile des Ätzkreises, deren Ätzung mit der Zeit nicht weiter fortschreitet. Nach 1–2 Stunden vergrößert sich der Ätzkreis nicht mehr; an seinem Rande wird nun nach und nach ein tiefer Graben eingeätzt. Fig. 3 gibt den Querschnitt eines Eisenplättchens durch seinen Berührungspunkt *d* mit dem Uhrglas wieder. Zwischen *b* und *c* ist das Eisenplättchen tief geätzt, zwischen *a* und *b* viel weniger und bei *d* erscheint das Plättchen noch blank.

Der Durchmesser des Ätzkreises und die Breite des Ätzgrabens ändern sich, nachdem sie im Laufe der ersten 2 Stunden entstanden sind, mit der Zeit kaum, nur die Ätzung im Ätzgraben geht tiefer. Im Laufe eines Tages ist ein gut sichtbarer Graben in das Plättchen eingeätzt, während der äußere Teil des Plättchens nur wenig angeätzt ist und die Mitte des Ätzkreises auch jetzt noch blank erscheint.

Nach etwa 14 Tagen ist das Plättchen in 0,1 n-Schwefelsäure im Ätzgraben durchfressen. Der Durchmesser des Ätzgrabens hängt von der Wölbung des Uhrglases ab, er nimmt ab, wenn die Wölbung des Uhrglases stärker wird. Die Größe des Eisenplättchens selbst ist nur von geringem Einfluß auf die Größe des Ätzkreises, bei Verringerung der Oberfläche des Plättchens nimmt sie nur wenig ab.

Durch stärkere Belüftung wird nach den Anschauungen von U. R. EVANS das Eisen (Fig. 3) unter *a b* edler als unter *b d*. Dieser Potentialunterschied erzeugt einen Strom, welcher das Eisen besonders stark an der Grenze des Ätzkreises, also im Ätzgraben löst, da hier die Stromdichte wegen des geringeren Widerstandes größer ist als in den übrigen Teilen des Ätzkreises. Die Auflösung ist infolgedessen am stärksten am Rande des anodischen Gebietes unter der Mitte des Uhrglases.

Die gleichen Erscheinungen treten auf, unabhängig davon, ob die Eisenplatte vor dem Versuch frisch geschmirgelt oder durch

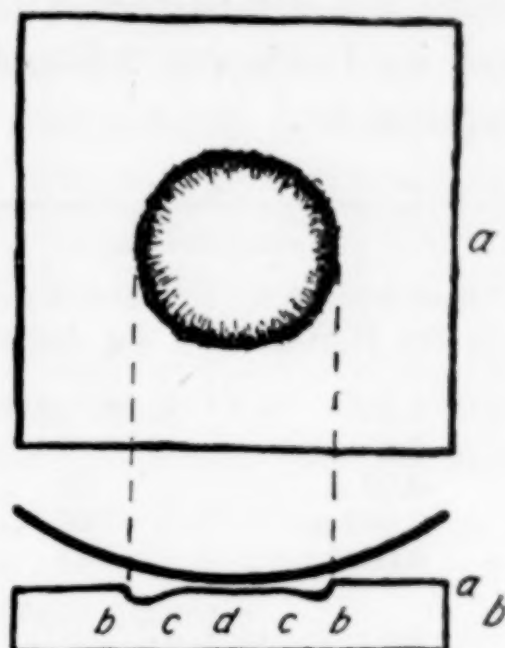


Fig. 3. Uhrglasversuch
a) Aufsicht; b) Querschnitt
(stark überhöht)

Liegen in gesättigter Kaliumbichromatlösung passiviert worden ist. Im letzten Fall tritt die Wasserstoffentwicklung und damit der Ätzkreis einige Sekunden später auf.

Das gleiche Ätzbild wie beim Uhrglasversuch mit Eisen in Schwefelsäure tritt auch bei Uhrglasversuchen mit Eisen in Salzsäure verschiedener Konzentration auf. Auch hier bildet sich im Laufe von 1—2 Stunden ein Ätzkreis aus, an dessen Rande ein Graben eingeätzt wird. Mit abnehmender Konzentration der Schwefelsäure und der Salzsäure nimmt der Durchmesser des Ätzkreises, der sich im Laufe von 2 Stunden gebildet hat, zu, wie in Tabelle 1 angegeben ist.

Tabelle 1

Schwefelsäure		Salzsäure	
Konzentration der H_2SO_4	Durchmesser des Ätzkreises	Konzentration der HCl	Durchmesser des Ätzkreises
2 n.	nicht erkennbar	3 n.	nicht erkennbar
0,2 n.	4 mm	0,3 n.	0,5 mm
0,02 n.	28 „	0,03 n.	23 „
0,002 n.	36 „	0,003 n.	42 „
0,0002 n.	43 „		

Wie die Tabelle zeigt, ist bei konzentrierteren Säuren (über 1 n) der Ätzkreis nicht mehr erkennbar. Es tritt jetzt ein anderes Ätzbild auf: das Eisen wird unter dem Uhrglase stärker angegriffen, und zwar in einem ziemlich großen Gebiet, daß allmählich in die weniger

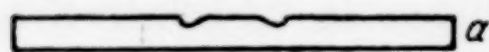


Fig. 4. Ätzbilder von Uhrglasversuchen

- a) in 0,2 n-Schwefelsäure
b) in 2 n-Schwefelsäure

angegriffenen Randgebiete übergeht (Fig. 4). Nach 2—3 Tagen ist das Plättchen unter dem Uhrglase durchfressen, während der übrige Teil des Plättchens noch nicht stark angeätzt ist.

Bei den stark verdünnten Säuren erhält man den Ätzkreis oft nur dann, wenn man die Platte von unten in Paraffin einbettet und dann die Oberfläche

vor Beginn des Versuches passiviert. Im anderen Falle können starke Anätzungen auf den äußeren Teilen der Platte auftreten.

Ätzgräben entstehen auch auf der unteren Seite der Eisenplättchen, und zwar rings um solche Stellen, an denen die Eisenplättchen wahrscheinlich den Boden des Glasgefäßes berührten.

Bei Uhrglasversuchen mit technischem Stahl trat ebenfalls ein Ätzkreis auf. Außerdem wurde das Plättchen auf seiner gesamten

Oberfläche stark angegriffen, ähnlich wie bei den Uhrglasversuchen mit Zink in Salzsäure. Der Wirkung der Lokalelemente überlagert sich in diesem Fall die des Elementes, das durch verschiedene Belüftung entstanden ist.

Bei der Wirkung von Ätzmitteln, welche das Eisen direkt in Lösung bringen, ist zu erwarten, daß sich ein Ätzgraben nicht ausbildet, da die Menge des gelösten Eisens mit der Entfernung von der Berührungsstelle des Uhrglases wächst. Das findet auch in der Tat statt bei Uhrglasversuchen in Schwefelsäurelösung, die mit Kaliumchlorat gesättigt ist. Bei Uhrglasversuchen mit Eisen in Jod-Jodkaliumlösungen tritt jedoch ein deutlich ausgeprägter Ätzkreis rings um die Berührungsstelle mit einem Ätzgraben an seinem Rande auf. Die Bildung dieses Ätzkreises kann in diesem Falle auf die Bildung eines Konzentrationselementes zurückgeführt werden, das dadurch entsteht, daß die Lösung unter dem Uhrglas an Jod verarmt. Die gleichen Erscheinungen findet man auch bei Nickel- und Zinkplättchen in Lösungen von Jod-Jodkalium, bei denen sich ebenfalls rings um die Berührungsstelle ein Ätzkreis ausbildet.

Uhrglasversuche mit Eisen in neutralen Lösungen

Bei Uhrglasversuchen in neutralen Lösungen treten die gleichen Ätzbilder wie bei Uhrglasversuchen in verdünnten Säuren auf, da ja die Wirkung des Sauerstoffs der Luft die gleiche ist. Unter dem Uhrglas erkennt man den Ätzkreis, an dessen Rande der Ätzgraben in das Eisenplättchen eingätzt wird.

Die Versuche wurden in 0,1 n-Lösungen von Kaliumchlorid oder Natriumchlorid ausgeführt. Ungefähr 3 Stunden nach Beginn des Versuches sieht man, daß sich um die Berührungsstelle von Uhrglas und Eisenblech ein grünlicher Ring von Eisenoxydulhydrat von etwa 1 cm Durchmesser gebildet hat. Der Ring wächst sehr langsam mit der Zeit und wird nach und nach an seinem Rande braun. Unter diesem Niederschlag von Eisenoxydulhydrat ist die Eisenplatte angeätzt, und zwar am stärksten am Außenrande des Ringes. Es hat sich ein kurzgeschlossenes galvanisches Element zwischen dem Eisen um die Berührungsstelle und dem weiter von ihr entfernten Eisen gebildet, so daß in der Nähe der Berührungsstelle Eisenionen in Lösung gehen, Chlorionen nach innen und Kaliumionen nach außen wandern, während außen an der Platte der gelöste Sauerstoff sich mit dem Wasser zu OH-Ionen umsetzt. Die hierbei auftretenden Vorgänge können durch Zusatz von Spuren von Ferricyankalium

und von Phenolphthalein zur Kaliumchloridlösung nachgewiesen werden. Ringförmig um die Berührungsstelle von Uhrglas und Eisenblech bildet sich dann in der Lösung ein blauer Niederschlag, um diesen eine schmale farblose Zone, an die sich außen ein Gebiet anschließt, in dem eine etwa 2 mm dicke Schicht der Lösung über dem Eisen rot gefärbt, also alkalisch ist.

Damit der Versuch in der beschriebenen Weise abläuft, muß man das Eisenblech zuvor passivieren, entweder durch Liegenlassen an trockener Luft nach dem Abschmirlen oder durch mehrstündige Behandlung mit gesättigter Kaliumbichromatlösung. Zweckmäßig bettet man auch die Platte von unten in Paraffin ein, damit das Eisen an der Unterseite nicht aktiv wird. Wenn der Versuch gleich nach dem Abschmirlen vorgenommen wird, so geht das Eisen nicht nur um die Berührungsstelle in Lösung, sondern auch an verschiedenen anderen Stellen, welche durch die Kaltbearbeitung noch im aktiven Zustand verblieben sind.

Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit denen von C. CARIUS an passivierten Eisenproben, die durch Bedeckung mit Porzellan oder anderen indifferenten Stoffen ihre Passivität verloren hatten. Nachdem ihr Potential unedel geworden war, begannen die Eisenproben zu rosten, und zwar an den Grenzen der durch die Bedeckung entstandenen Spalten.

Auf die Auflösung fester, nichtmetallischer Stoffe können Strömungen, hervorgerufen durch Konzentrationsunterschiede, oder Gasentwicklung von Einfluß sein. Bei der Auflösung von Metallen tritt außerdem noch die Wirkung galvanischer Elemente auf, deren elektromotorische Kräfte zurückgeführt werden können auf verschiedene Zusammensetzung des Elektrolyten über verschiedenen Stellen des gleichen Metalles oder auf verschiedene Potentiale desselben Metalles, wie beim Eisen, dessen Potential mit wachsendem Sauerstoffgehalt des Elektrolyten (wachsende Belüftung) sich veredelt.

Göttingen, Institut für Physikalische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. Juli 1936.

Über die Systeme Alkalioxyd- $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CO}_2$. VI.¹⁾**Die Gleichgewichte im System $\text{CaO-SiO}_2\text{-CO}_2$**

Von C. KRÖGER und K. W. ILLNER

Mit 11 Figuren im Text

Im Zuge der Untersuchung der Systeme Alkalioxyd- $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CO}_2$ erwies sich eine genaue Erfassung der Gleichgewichte in dem ternären System $\text{CaO-SiO}_2\text{-CO}_2$, die bisher experimentell noch nicht durchgeführt ist, als unbedingt erforderlich, obwohl die Wechselwirkung der in diesem System vorliegenden Komponenten schon oft Gegenstand der Untersuchung war. NIGGLI²⁾ hat auf Grund seiner Versuche über die Einwirkung von Calciumsilikaten auf Alkali-Kalk-Carbonat-Schmelzen, wobei zwischen 800 und 900° nur noch Ca_2SiO_4 neben CaCO_3 stabil ist, geschlossen, daß im System $\text{CaO-SiO}_2\text{-CO}_2$ die beiden 4-Phasenreaktionen (1) $\text{CaCO}_3 + \text{CaSiO}_3 = \text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{CO}_2$ und (2) $\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 = \text{CaSiO}_3 + \text{CO}_2$ sich bei noch tieferen Temperaturen vollziehen müssen. Von GOLDSCHMIDT³⁾ ist der mutmaßliche Verlauf der 4-Phasenlinie (2) in Abhängigkeit von Temperatur und Druck aus thermischen Daten berechnet. Für $p_{\text{CO}_2} = 1 \text{ Atm.}$ würde die Temperatur in der Nähe von $\sim 500^\circ$ liegen, so daß sich die Wollastonitbildung zwischen 500 und 850° eingrenzen ließe.

Wirkliche experimentelle Unterlagen hierüber liegen jedoch nicht vor.

Über die in dem Teilsystem CaO-SiO_2 vorliegenden Verbindungen und Mischkristalle gibt das Zustandsdiagramm von FERGUSON und MERWIN⁴⁾ einen Überblick. Kongruent schmelzen die Verbindungen $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (Metasilikat) bei 1510° und $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (Orthosilikat) bei 1900°, inkongruent bei 1475° die Verbindung $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$. Durch Reaktion im festen Zustand kann sich zwischen 1300 und 1900° aus

¹⁾ V. Vgl. C. KRÖGER u. E. FINGAS, Z. anorg. u. allg. Chem. **225** (1935), 1.

²⁾ P. NIGGLI, Z. anorg. u. allg. Chem. **98** (1916), 365.

³⁾ V. M. GOLDSCHMIDT, Vidensk. skrift. Mat. naturw. Kl. 1912, Nr. 22, S. 1 ff. (vgl. auch P. NIGGLI, l. c.).

⁴⁾ B. FERGUSON u. H. F. MERWIN, Journ. Am. chem. Soc. **39** (1915), 1.

$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ und CaO die Verbindung $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ bilden¹⁾. Das Orthosilikat besitzt 2 Umwandlungspunkte, von denen hier die bei tieferen Temperaturen (675°) stattfindende γ - β -Umwandlung von Interesse ist. Ferner vermag β - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ nach DYCKERHOFF²⁾ merkliche Mengen von CaO in Mischkristallform aufzunehmen. Ebenfalls ist das bis 1200° in seiner β -Modifikation vorliegende Metasilikat befähigt, bis 3% CaO und bis $\sim 1,5\%$ SiO_2 unter Mischkristallbildung aufzunehmen.

Die Bedingungen für die Bildung dieser Silikate aus den beiden Komponenten durch Reaktion im festen Zustand sind mehrfach untersucht, vor allem durch JANDER und HOFFMANN³⁾, bei denen auch eine eingehende Würdigung der weiteren Untersuchungen zu finden ist. Danach bildet sich in allen CaO - SiO_2 -Mischungen bei Temperaturen oberhalb 1000° primär das β $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Nach den Untersuchungen von WEYER⁴⁾ und EHRENBERG⁵⁾ beginnt die Einwirkung von SiO_2 auf CaCO_3 bei 600 — 650° und führt ebenfalls primär bei diesen Temperaturen (650 und 725°) zur Orthosilikatbildung. Da bei diesen Temperaturen schon eine merkliche Dissoziation des CaCO_3 an Luft eintritt, erfolgt auch hier die Silikatbildung durch Umsatz von CaO mit SiO_2 ⁶⁾. Über die Silikatbildung durch direkte Einwirkung von SiO_2 auf CaCO_3 geben demnach diese Versuche auch keinen Aufschluß.

Die Dissoziation des Calciumcarbonats

Zur Feststellung, inwieweit doch eine direkte Einwirkung der Kieselsäure und der Calciumsilikate auf Calciumcarbonat vorliegen kann, mußten die Dissoziationsdrucke des letzteren genau bekannt sein. Messungen derselben liegen nun allerdings in großer Zahl vor, wobei sich zeigte, daß die Dissoziationsdrucke nicht nur von der Temperatur, sondern auch von der Art des Produktes, der Korngröße⁷⁾ und dem Umsetzungsgrad abhängig sind. Eine genaue Untersuchung des Einflusses dieser Faktoren ist von HÜTTIG und LEWINTER⁸⁾

¹⁾ Vgl. dazu E. T. CARLSON, U. S. Bur. Stand. Research Paper Nr. 381 (1931).

²⁾ W. DYCKERHOFF, Diss. Frankfurt a. M. 1925.

³⁾ W. JANDER u. E. HOFFMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. **218** (1934), 211.

⁴⁾ J. WEYER, Z. anorg. u. allg. Chem. **209** (1932), 409.

⁵⁾ H. EHRENBERG, Z. phys. Chem. B. **14** (1931), 421.

⁶⁾ N. W. TAYLOR u. F. J. WILLIAMS, Bull. geol. Soc. Am. **46** (1935), 1121 konnten in 20 Stunden auf 600° erhitzten $\text{CaCO}_3/\text{SiO}_2$ -Gemischen 1:1 und 1:2 röntgenographisch Meta-, Ortho- und Tricalciumsilikat nachweisen.

⁷⁾ G. H. WHITING u. W. E. S. TURNER, Trans. Glas. Techn. **14** (1930), 409.

⁸⁾ G. F. HÜTTIG u. M. LEWINTER, Z. angew. Chemie **41** (1928), 1034.

durchgeführt worden, bei denen auch die Literaturangaben über die anderen Untersuchungen zu finden sind. Da also eine Abhängigkeit von der Natur des Calciumcarbonats bestehen soll, so sind von uns für unser Produkt, ein reines CaCO_3 [Kahlbaum pro Analyse; Teilchengröße $2,5\text{--}5\ \mu^1$] die Dissoziationsdrucke neu bestimmt. Die Ergebnisse gibt die Tabelle 1 und die Fig. 1 wieder, in der auch noch die von ANDRUSSOW²⁾ in seiner Differentialapparatur an einem aus den Zerfallsprodukten synthetisierten CaCO_3 gemessenen Werte eingezeichnet sind. Des weiteren auch noch die Werte von SMITH und ADAMS³⁾, die an einem isländischen Doppelspat erhalten wurden. In der 3. Spalte der Tabelle 1 sind noch der Gesamt- CO_2 -Abbau in Prozenten, und die jeweils bei den angegebenen Temperaturen dem Calciumcarbonat entzogenen CO_2 -Mengen in cm^3 $0^\circ/760\text{ mm}$ aufgeführt⁴⁾.

Die in der Tabelle angeführten Werte sind mit einer Einwaage von $0,5\text{ g CaCO}_3$ erhalten, nachdem bei 441° ein erster Druck von 17 mm abgezogen worden war. Die Drucke stellen sich verhältnismäßig schnell ein, innerhalb einiger Stunden (1—4), ihre Konstanz wurde mehrere Stunden überprüft. Bei größeren Temperaturänderungen ist es jedoch ratsam, die Einstellung mindestens 24 Stunden zu beobachten, dann liegt auch völlige Reversibilität vor.

Tabelle 1

t°	$p\text{ mm}$	CO_2 -Abbau		t°	$p\text{ mm}$	CO_2 -Abbau	
		in cm^3	in $\%$			in cm^3	in $\%$
441	4			841	315°	19,9	49,5
569	8			835	233		
759	109			809	160		
752	93^{0+}	6,2	5,5	816	176		
701	31			890	506°	27,3	73,9
728	59°	9,3	13,9	847	294		
809	239			891	500		
850	409			918	611		
830	306^+			880	426°	20,5	92,2
856	404°	19,9	31,7	857	263°	8,1	99,4
844	320^+						
809	207^+						
834	287						

⁰ Druck abgezogen, + voll reversibel.

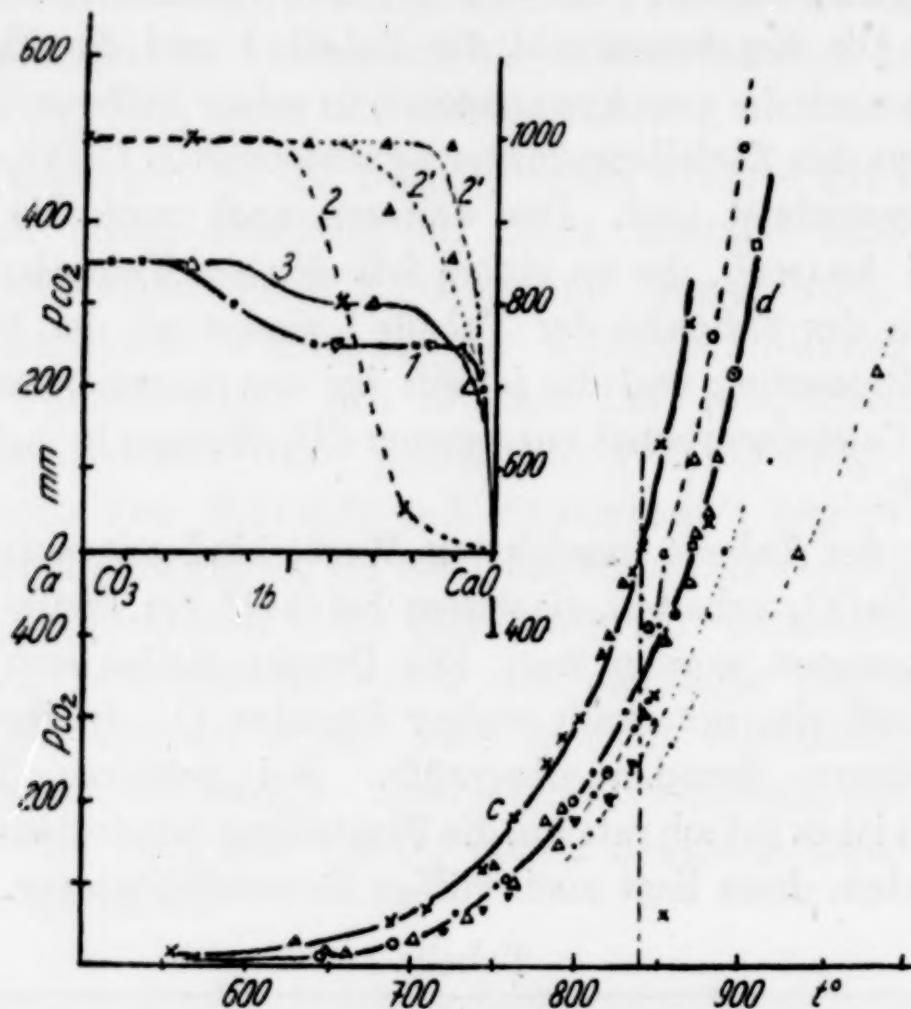
¹⁾ Teilweise zusammengeballt zu Teilchen mit einem Durchmesser von $10\text{--}20\ \mu$.

²⁾ L. ANDRUSSOW, Z. phys. Chem. 116 (1925), 81.

³⁾ F. H. SMITH u. H. ADAMS, Journ. Am. chem. Soc. 45 (1923), 1167.

⁴⁾ Versuchsanordnung und Versuchsdurchführung vgl. bei C. KRÖGER u. E. FINGAS, Z. anorg. u. allg. Chem. 212 (1933), 270 u. 213 (1933), 14,17.

Zwei weitere mit je 1 g Einwaage durchgeführte Versuche ergaben dieselben Resultate. Wie aus der Fig. 1 zu ersehen ist, schließen sich die von ANDRUSSOW erhaltenen Werte bei tieferen Temperaturen den unsern gut an. Bei höheren Temperaturen liegen unsere Werte etwas



CaCO₃: ● 0,5 g Einwaage; ⊙ 1 g Einwaage; ○ Werte von ANDRUSSOW;
□ Werte von SMITH u. ADAMS; △ 2CaO·SiO₂ + CaCO₃; × 3CaO·2SiO₂ + CaCO₃;
2CaO·SiO₂ + CO₂: ▲ Aufnahme, ▼ Abgabe

Fig. 1

niedriger. Die Werte von SMITH und ADAMS passen sich jedoch auch dann noch der von uns gefundenen Kurve gut an. Die Abhängigkeit des Dissoziationsdruckes des Calciumcarbonats vom Zerfallsgrad für 840° gibt auch noch die Kurve 1 in der Nebenfigur 1b.

Die CaCO₃-Dissoziation in Gegenwart von 2CaO·SiO₂ und 3CaO·2SiO₂

Nach NIGGLI ist bei 800—900° das Orthosilikat neben Carbonat stabil. Eine Beeinflussung der CaCO₃-Drucke durch 2CaO·SiO₂ sollte daher nicht mehr eintreten. Dies ist auch, wie die nachstehenden Versuche zeigen, der Fall. Dagegen werden an Gemischen von Carbonat mit 3CaO·2SiO₂ schon von der Carbonatdissoziation deutlich abweichende höhere Drucke erhalten.

Das Orthosilikat wurde wie folgt hergestellt: 6,004 g CaCO_3 und 1,802 g SiO_2 (fein gepulverter Hohenbockaer Quarzsand mit 99,8% SiO_2) wurden in inniger Mischung so lange bei 850° erhitzt, bis alle Kohlensäure ausgetrieben war, darauf unter öfterem Verreiben mehrere Tage bei 1300°. Die Substanz blieb bei dieser Behandlung pulvrig, ein stärkeres Zusammenbacken konnte nicht beobachtet werden.

Die an einem molaren Gemisch von diesem Orthosilikat mit Carbonat (0,5777 g $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ und 0,3336 g CaCO_3) beobachteten Drucke gibt die Tabelle 2 und die offenen Dreiecke in der Fig. 1.

Tabelle 2

t°	p mm	CO_2 -Abbau		t°	p mm	CO_2 -Abbau	
		in cm^3	in %			in cm^3	in %
630	29 ⁺	1,8	2,5	701	28		
645	18			735	55		
871	619			763	94		
602	31 ⁰			791	141		
781	173			825	212		
791	189			841	304		
856	397			868	464		
872	507			934	501		
880	544			979	717 ⁺	32,2	93,0
885	613 ⁺	34,5	49,0	825	14 [*]		
661	13			934	48 ⁺		96,0

+ Druck abgezogen, ⁰ Druck reversibel, * neu verrieben.

Die Drucke stellen sich rasch ein, sind ebenfalls reversibel und von derselben Höhe, wie sie bei der Dissoziation des CaCO_3 beobachtet werden (vgl. Fig. 1). Trotzdem wurden mehrere Druckeinstellungen über einen größeren Zeitraum (80—120 Stunden) verfolgt. Zu Ende des Versuches tritt ein starkes Absinken der Drucke ein. Die Kurve 3 der Fig. 1 b gibt die aus obigen Daten konstruierte Isotherme für 840°. Sie entspricht fast genau der Kurve 1, der Isotherme für das reine Carbonat. Nur nimmt der Druck über dem $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\text{-CaCO}_3$ -Gemisch mit steigendem CO_2 -Entzug nicht so stark ab.

Die Herstellung des zu den folgenden Versuchen verwandten $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ geschah folgendermaßen: 6,004 g CaCO_3 und 2,400 g SiO_2 wurden zunächst nach inniger Mischung auf 850° erhitzt, bis alle CO_2 ausgetrieben war. Dann wurde die Substanz auf 1300° erhitzt. Nach 8 Stunden war sie etwas zusammengebacken, aber noch pulvrig. Die Substanz wurde noch weitere 4 Tage je 8 Stunden unter erneutem täglichen Verreiben bei 1300° erhitzt, um möglichst die einheitliche

Verbindung zu erhalten. Während dieses Temporns fand ein stärkeres Zusammenbacken des Pulvers nicht mehr statt. Eingewogen wurden 0,7208 g in inniger Mischung mit 0,2502 g CaCO_3 . Eine Absorption von Feuchtigkeit findet beim Verreiben kaum statt. Beim Anheizen auf 500° stellte sich nur ein geringer Feuchtigkeitsdruck von 23 mm ein, der abgezogen wurde. Die weiter mit steigender Temperatur erhaltenen Drucke gibt die Tabelle 3.

Tabelle 3

t°	p mm	CO_2 -Abbau		t°	p mm	CO_2 -Abbau	
		in cm^3	in %			in cm^3	in %
555	16			851	630		
710	65			840	505 ⁰		
687	51			835	477 ⁰⁺	27,7	~ 50
763	181			847	325 ⁺	13,6	~ 74
803	299			855	60		
791	276			979	75 ⁺		
782	243 ⁰						

+ Druck abgezogen, ⁰ Druck reversibel.

In einem zweiten Versuch wurden ebenfalls anfangs dieselben Drucke erhalten, die dann bei etwa 70%igem Abbau stark absinken, so daß bei 890° nur ein Druck von 40 mm erhalten wurde.

Die Einstellung der Drucke erfolgte im allgemeinen in einigen Stunden (2—24). Um sicher zu sein, daß die wahre Einstellung erreicht ist, wurde jedoch wieder bei einigen Temperaturen die Einstellung 48—120 Stunden überprüft. Wie die Kreuze der Fig. 1 zeigen, ordnen sich die Drucke, die sich auch reversibel einstellen, zu einer neuen Kurve *c*, die um einen geringen, jedoch merklichen Betrag höher liegt, als die Kurve *d*, der Anfangsdrucke der reinen Carbonatdissoziation. Bei höherem Carbonatumsatz ($> 50\%$) nehmen jedoch die Drucke stark ab, wie die entsprechende Isotherme für 840° zeigt (vgl. Kurve 2, Fig. 1*b*). Möglicherweise deutet dieser Abfall darauf hin, daß eine Löslichkeit von CaCO_3 in $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ bzw. eine Verbindungsbildung [Spurrit: $2(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) \cdot \text{CaCO}_3$] vorliegt, während dafür das Dissoziierungsverhalten des Gemisches $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{CaCO}_3$ keinen Anhaltspunkt ergab.

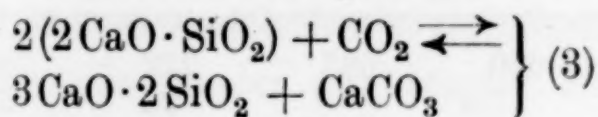
Die CO_2 -Aufnahme durch $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$

1 g des nach S. 201 hergestellten Orthosilikates wurde in einem Nickelrohr eingewogen und in der Vakuumapparatur auf 620° erhitzt. Nach Abpumpen des geringen Feuchtigkeitsdruckes von

8 mm wurde die Temperatur auf 830° erhöht und ein CO_2 -Druck von 597 mm vorgelegt. Die einsetzende CO_2 -Absorption zeigte die Kurve 1 der Fig. 2¹⁾. Darauf wurde die Temperatur auf 745° , 670° und 615° erniedrigt, wobei eine weitere langsame CO_2 -Absorption eintritt, deren Endwert jedoch nicht abgewartet wurde. Vielmehr wurde das Restgas (199 mm) abgezogen. Die CO_2 -Aufnahme betrug bisher $\sim 11 \text{ cm}^3 0^\circ/760 \text{ mm}$ entsprechend einer $\sim 17\%$ igen Carbonatbildung in bezug auf unten stehende Gleichung (3). Darauf wurde die Substanz verrieben, mit steigender Temperatur stellen sich folgende Drucke ein (vgl. die schwarzen \blacktriangledown Fig. 1 und 1 b).

t°	720	745	760
$p \text{ mm}$	42	64	80

Die weiter durchgeführten Absorptionen geben die Kurven 2, 3 und 4 der Fig. 2. Sie kommen bei Drucken zum Stillstand, die wie die schwarzen Dreiecke der Fig. 1 zeigen, mit der Kurve c übereinstimmen. Das beweist, daß diese Kurve c wirklich einem Gleichgewicht:



entspricht.

Zu Ende der jeweiligen Absorption betrug die gebildete Carbonatmenge etwa 40, 54 und 59%. Nach Abziehen des Restdruckes der zweiten Absorption von 112 mm stellen sich mit steigender Temperatur folgende Drucke ein (vgl. auch \blacktriangledown der Fig. 1 und 1 b), die wieder der reinen CaCO_3 -Dissoziation entsprechen.

t°	779	800	820	835
$p \text{ mm}$	130	173	200	246

Es werden also erhebliche CO_2 -Mengen von $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ unter Gleichgewichtsbildung nach (3) aufgenommen. Da aber an diesem Gleichgewicht Phasen variabler Zusammensetzung beteiligt sind (vgl. Kurve 2, Fig. 1 b), so sind die Drucke vom Mengenverhältnis

¹⁾ Diese erste schnelle CO_2 -Absorption dürfte mit durch in $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ gelöstes CaO , vgl. DYCKERHOFF, l. c., bedingt sein.

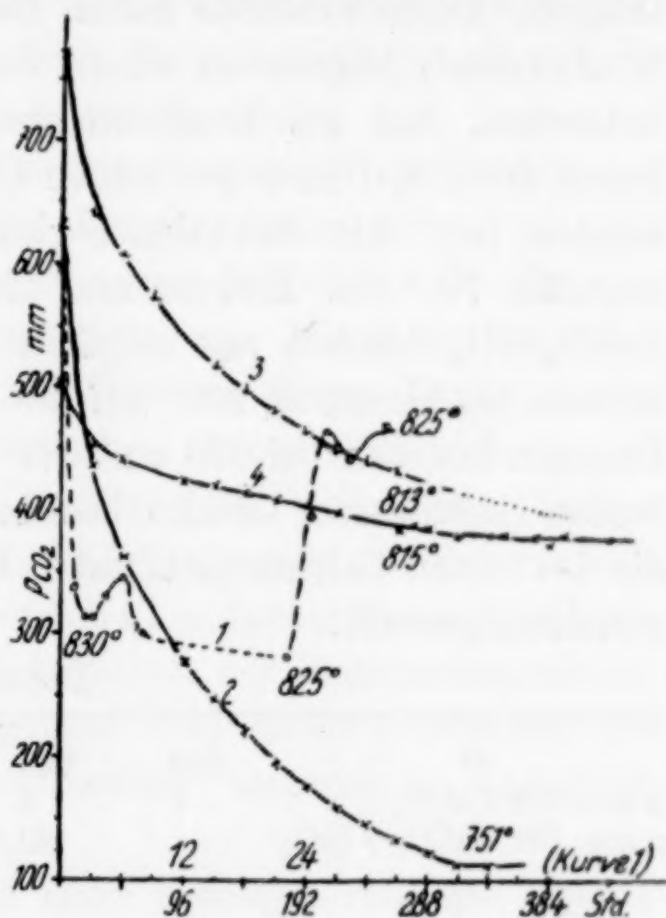


Fig. 2

der Bodenkörperphasen abhängig. Die ungenügende Homogenisierung bei den vorliegenden Temperaturen bewirkt, daß die CO_2 -Aufnahmen bei den höheren Sättigungsdrucken (des Orthosilikates an Carbonat) halt machen (vgl. die Kurven 2' der Fig. 1b).

Die Einwirkung von Quarz auf Calciumcarbonat

Infolge der Wichtigkeit dieser Reaktion für mineralogisch-petrographische und geochemische Prozesse hat es nicht an Versuchen gefehlt, ihre Gleichgewichtsbedingungen experimentell festzulegen. Diese Versuche haben jedoch zu keinem Ergebnis geführt. W. JANDER¹⁾ konnte an einem Gemisch CaCO_3 und SiO_2 1:10 nur feststellen, daß die Reaktion erst bei Temperaturen beginnt, bei denen der CO_2 -Druck des reinen CaCO_3 schon ziemlich erheblich geworden ist. Als Reaktionsbeginn gibt er eine Temperatur von ungefähr 700° an. HÜTTIG und ROSENKRANZ²⁾ stellten fest, daß ein $\text{CaCO}_3/\text{SiO}_2$ -Gemisch aus möglichst dispersen Substanzen bei Temperaturen bis hinauf zu 200° auf die Dauer von 5 Tagen nicht reagiert. Dagegen konnten bei 620 und 685° an einem molaren Gemisch dieser beiden Substanzen Drucke beobachtet werden, die höher lagen als die des reinen Calciumcarbonats. Diese Drucke sind in der Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4

t°	600	620	660	685	712	785
p mm für CaCO_3 . . .	2	4	7,5	—	28	96
p mm für $\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2$	—	40,5	—	163,3	—	—

Diese höheren Drucke sind nur durch direkte Einwirkung von SiO_2 auf CaCO_3 möglich, während WEYER, der ja auch den Reaktionsbeginn zwischen 600 und 650° festgestellt hatte, die Kalksilikatbildung auf eine vorherige Dissoziation des CaCO_3 zurückführt. HÜTTIG gibt jedoch schon an, daß seine Werte von den wirklichen Gleichgewichtsdrucken noch weit entfernt sind.

Demgegenüber behaupten MASKIL, WHITING und TURNER³⁾, daß der Einfluß von Quarz auf den Verlauf der Dissoziationskurve des Calcits zwischen 500 und 900° kaum wahrnehmbar sei, obwohl sie selbst in Übereinstimmung mit COBB⁴⁾ (nach dem Gemische von

¹⁾ W. JANDER, Z. anorg. u. allg. Chem. **163** (1927), 20.

²⁾ G. HÜTTIG u. E. ROSENKRANZ, Z. Elektrochem. **35** (1929), 308.

³⁾ W. MASKIL, G. H. WHITING u. W. E. S. TURNER, Trans. Soc. Glas. Technol. **16** (1932), 94.

⁴⁾ J. W. COBB, Journ. Soc. chem. Ind. **29** (1910), 69, 250.

CaCO_3 und SiO_2 bei 800° zu reagieren beginnen) bei ihren Versuchen ebenfalls eine Umwandlung des Quarzes in lösliche Kieselsäure feststellen konnten. Ihre Angabe steht auch im Widerspruch mit dem Befund NIGGLIS¹⁾, wonach in einem Gemisch von $1\text{SiO}_2:2\text{CaCO}_3$ beim Erhitzen auf $850\text{--}900^\circ$ unter einem CO_2 -Druck von 1 Atm. eine Bildung von Calciumorthosilikat eintritt. Das kann nur der Fall sein, wenn der CO_2 -Druck des Calcits durch die Gegenwart der Kieselsäure erhöht wird. Eine Einwirkung von SiO_2 auf CaCO_3 bei niederen Temperaturen liegt also sicher vor, und auf Grund der von uns bei der Einwirkung von Quarz auf Alkalicarbonat gemachten Erfahrungen war zu erwarten, daß diese Einwirkung bei noch tieferen Temperaturen als bisher bekannt, beginnen würde.

Neben der Festlegung des Reaktionsbeginnes war jedoch vor allem die Natur der auftretenden Drucke festzustellen, ob und welche Gleichgewichte sich einstellen und fernerhin, ob die entstehenden Reaktionsprodukte unabhängig vom Mischungsverhältnis der Ausgangskomponenten sind. Zur Klärung dieser Fragen haben wir, analog zu unseren früheren Versuchen über die Einwirkung von Quarz auf Alkalicarbonat, bei bestimmten, steigenden Temperaturen Druckzeitkurven von $\text{CaCO}_3/\text{SiO}_2$ Gemischen mit den molaren Mischungsverhältnissen 1:2, 1:1 und 2:1 aufgenommen, die gleichzeitig auch Aufschluß über die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Mischungsverhältnis gaben. Das Ausgangsmaterial war ebenfalls wieder gepulverter Hohenbockaer Quarzsand, Korngröße $4\text{--}6\ \mu$.

Zur Versuchsdurchführung sei noch bemerkt, daß die Temperaturkonstanz im Durchschnitt etwa $\pm 1\text{--}3^\circ$ betrug. Durch Spannungsschwankungen der Leitung waren jedoch zeitweilig kürzere Temperaturschwankungen von $\pm 5\text{--}8^\circ$ unvermeidlich. Sie wirkten sich jedoch bei den langen Einstellzeiten nicht nachteilig auf die Gleichgewichtseinstellung aus.

Mischungsverhältnis 1:1. Das zum 1. Versuch verwandte CaCO_3 war bei 600° in einer Manometerapparatur getrocknet und entgast worden, um sicher zu sein, daß wirklich reines CaCO_3 vorlag. Diese Behandlung ist bei den weiteren Versuchen unterlassen, da das verwandte CaCO_3 beim Erhitzen auf 600° nur ganz geringe Drucke lieferte. Die erhaltenen Druckzeitkurven gibt die Fig. 3. Während bei den Kurven 2 und 6 die Einstellung des Enddrucks gleichmäßig sich vollzieht, ist das bei den Kurven 3, 4 und 5a nicht der Fall,

¹⁾ P. NIGGLI, Z. anorg. u. allg. Chem. 98 (1916), 303.

bei denen sprunghafte Druckerhöhungen auftreten. Diese Induktionsperioden werden auch beim Mischungsverhältnis $\text{CaCO}_3 : \text{SiO}_2$ 2:1 beobachtet, während sie beim Mischungsverhältnis 1:2 nicht auftreten.

Den Gang des Versuches zeigt Tabelle 5, die Numerierung entspricht den Druckzeitkurven der Fig. 3. Die Einstellung der Drucke nimmt im Durchschnitt etwa 250–300 Stunden in Anspruch.

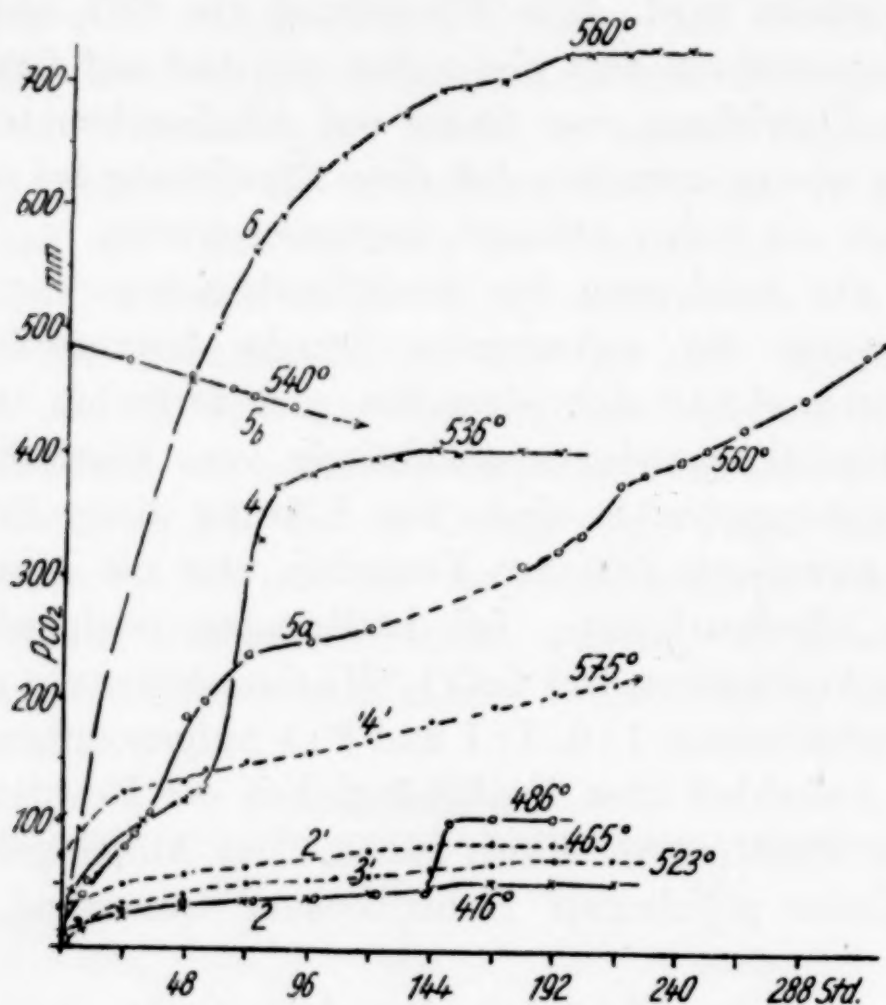


Fig. 3

Die Enddrucke sind durch schwarze Kreise in der Fig. 4 eingezeichnet. Ihre Temperaturabhängigkeit wird durch die Kurve *a* wiedergegeben. Sie sind mit weiter fortschreitendem Umsatz (bis zu 20% der Carbonateinwaage) reproduzierbar und entsprechen einer Größenordnung, wie sie auch bei der Einwirkung von SiO_2 auf Alkalicarbonat beobachtet wurde. Bei Temperaturerniedrigung findet eine Wiederaufnahme von CO_2 statt (vgl. Kurve 5b, Fig. 3). Während der ganzen Umsetzung bleibt das Substanzgemisch ein lockeres Pulver, das zur besseren Einstellung der Drucke öfter verrieben wurde.

Nach der letzten Druckeinstellung wurde die Substanz neu verrieben und bei 570° 476 mm CO_2 vorgelegt. Innerhalb 48 Stunden fand dann ein Rückgang bei dieser Temperatur bis auf 446 mm statt, die jedoch noch nicht konstant eingestellt waren.

Tabelle 5
 0,758 g CaCO_3 + 0,454 g SiO_2 (Molverhältnis 1 : 1). [Pt-Rohr]

Nr.	t°	p mm	Einstelldauer in Stunden	Davon kon- stant	Bemerkungen	CO ₂ -Abbau	
						in cm ³	in % insges.
1	312	8	24	8			
2	416	55	240	96	Druck abgezogen, lockere Substanz neu verrieben	0,5	0,3
3	486	105	216	24	Druck abgezogen, Sub- stanz neu verrieben	1,0	0,9
4	536	402	192	40	Druck abgezogen, lockere Substanz neu verrieben	7,8	5,4
5a	560	486	312	—			
5b	540	438	94	—	Druck abgezogen, Sub- stanz verrieben	7,8	10,8
6	560	734	286	48	Druck abgezogen	16,6	20,0

Bei einem zweiten Versuch (vgl. Tabelle 5b) reagierte das Substanzgemisch bedeutend langsamer, auch traten die Induktionsperioden, wie die gestrichelten Kurven in Fig. 3 zeigen, nicht auf.

Tabelle 5b
 Einwaage: 0,5003 g CaCO_3 und 0,3003 g SiO_2 [Cu-Rohr]

Nr.	t°	p mm	Einstelldauer in Stunden	Davon kon- stant	Bemerkungen	CO ₂ -Abbau	
						in cm ³	in % insges.
1'	396	30	48	24			
2'	465	84	192	24	Druck abgezogen, neu verrieben	0,9	0,8
	500	53	216	15	Druck abgezogen, neu verrieben	0,8	1,5
3'	523	74	216	40			
4'	575	210	192	—	Druck abgezogen, neu verrieben	5,4	6,9
	515	31	120	72	Druck abgezogen, verrie- ben, 256 mm CO ₂ bei 523° vorgelegt	0,6	7,5
	523	256	120	120			

Trotzdem also die Drucke hinter den Werten der Kurve a, Fig. 4 zurückbleiben, findet bei Vorlage eines entsprechenden CO₂-Druckes eine CO₂-Aufnahme nicht statt.

Daß ein solches unterschiedliches Verhalten in der Reaktionsgeschwindigkeit bei verschieden gearteter Natur der Ausgangsstoffe bei ein und derselben Reaktion auftreten kann, ist bekannt. Worauf jedoch diese an denselben Ausgangsstoffen beobachteten Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit zurückzuführen sind, ist dagegen schwer zu sagen.

Einmal kann die „Durchmischung“ von Einfluß sein, die wie z. B. die Versuche von HILD und TRÖMEL¹⁾ über den Umsatz von gefälltem SiO_2 mit CaCO_3 bei 1000° zeigen, auch einen anders gearteten Reaktionsablauf, Bildung von $\gamma\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, bedingen kann. Zum andern können jedoch Fremdstoffen, die Geschwindigkeit der Umsetzung fester Phasen beeinflussen. In erster Linie ist hier die Gegenwart von Feuchtigkeit (Wasserdampf) zu erwähnen. So konnte von KRÖGER und FINGAS²⁾ eine Beschleunigung der Umsetzung von Kaliumtetrasilikat mit Kaliumcarbonat durch adsorbierten Wasserdampf beobachtet werden, ferner mußte die am Natriummetasilikat bei Temperaturen unter 300°

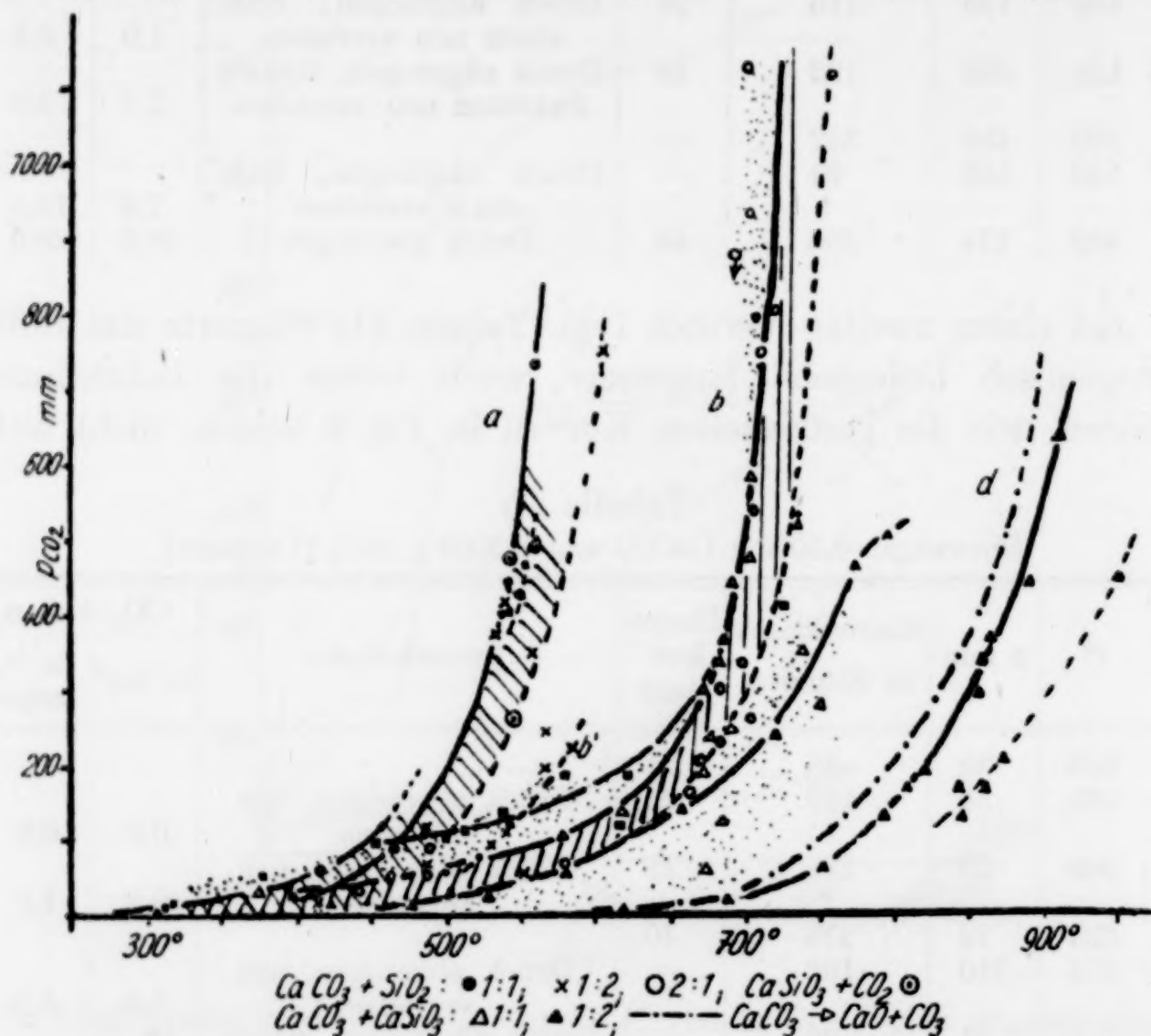


Fig. 4

beobachtete langsame CO_2 -Aufnahme auf die katalytische Mitwirkung von Wasserdampfspuren zurückgeführt werden. Die Umsetzung von CaCO_3 mit SiO_2 bei 1000° wird nach JANDER und HOFFMANN³⁾ durch Wasserdampf stark beschleunigt, wobei ferner die Bildung von $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ stärker hervortritt. NAGAI und KOSAKI⁴⁾ erhitzen Mischungen von $2\text{CaCO}_3:1\text{SiO}_2$ ohne und mit Zusatz von 1% CaF_2 je 1 Stunde auf $1000\text{--}1400^\circ$, wobei sich zeigte, daß ganz allgemein die Menge der gebildeten Silikate bei Gegenwart von CaF_2 größer war. Auch in-

¹⁾ H. HILD u. G. TRÖMEL, Z. anorg. u. allg. Chem. **215** (1933), 341.

²⁾ C. KRÖGER u. E. FINGAS, Z. anorg. u. allg. Chem. **225** (1935), 11, 21.

³⁾ W. JANDER u. E. HOFFMANN, l. c., S. 221.

⁴⁾ SH. NAGAI u. Y. KOSAKI, Journ. Soc. chem. Ind. Japan (Suppl.) **38** (1935), 229; Chem. Zbl. 1935, II, 3077.

differente Zusätze können die Zerfallsgeschwindigkeit fester Phasen erhöhen. Nach MASKIL, WHITING und TURNER¹⁾ begünstigt metallisches Goldpulver die Geschwindigkeit der isothermen Zersetzung von CaCO_3 an Luft bei 700° .

Inwieweit derartige Faktoren bei den in der Tabelle 5a und 5b mitgeteilten Versuchen eine Rolle spielen, wird durch weitere Versuche geklärt werden.

Mischungsverhältnis $\text{CaCO}_3 : \text{SiO}_2 = 1 : 2$. Die Druckeinstellungen an diesen Gemischen vollzogen sich gleichmäßig und zwar ist die Druckzunahme in den ersten 48 Stunden ziemlich stark, dann setzt jedoch, wie aus den Druckzeitkurven der Fig. 5 zu ersehen ist, ein sehr langsames Weiterreagieren ein, bis in etwa 300–500 Stunden der Enddruck erreicht ist. Eine Ausnahme macht nur die erste Ein-

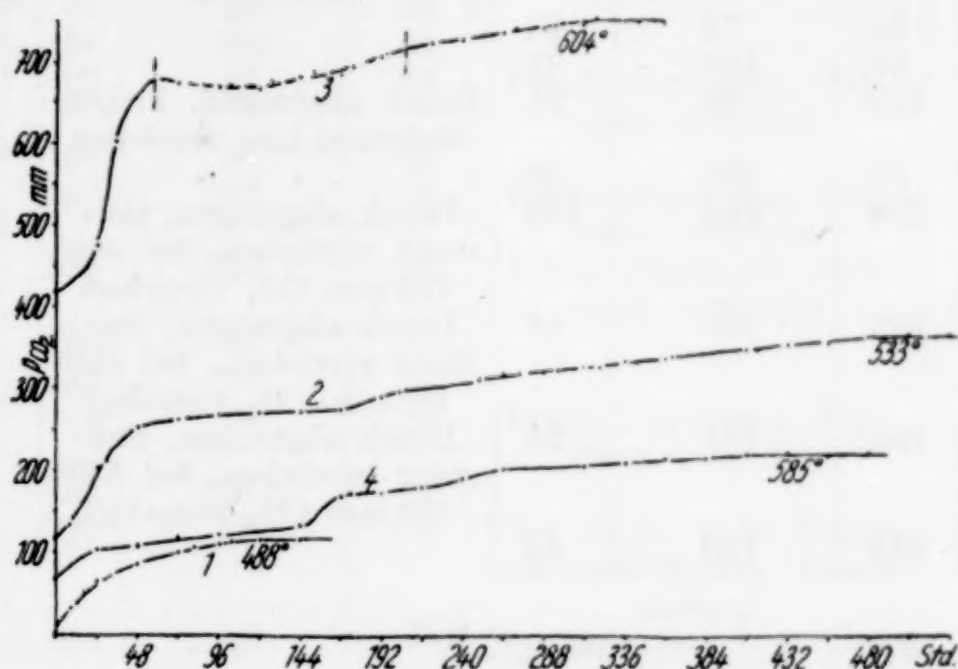


Fig. 5

stellung bei 488° . Die Enddrucke sind in der Tabelle 6 zusammengestellt und durch Kreuze in der Fig. 4 eingetragen.

Wie aus Tabelle 6 und Fig. 4 hervorgeht, erreichen die zuerst erhaltenen Drucke dieselbe Höhe wie beim Mischungsverhältnis $1 : 1$. Mit fortschreitendem Umsatz nehmen jedoch die Drucke rasch ab. Diese Abnahme, die auch nicht durch erneutes Verreiben der Substanz verhindert werden kann, muß trotzdem auf Grund des Verhaltens der $1 : 1$ -Gemische auf Reaktionshemmnisse zurückgeführt werden, die hier durch überschüssige SiO_2 oder durch das Fehlen von katalytisch wirkenden Fremdsubstanzen verursacht sind. Das zeigt sich auch daran, daß nach 38%igem Umsatz des Carbonates die erhaltenen Reaktionsdrucke bei $\sim 560^\circ$ trotz erneuten Verreibens abhängig von der Menge des vorgelegten Kohlendioxyds sind.

¹⁾ W. MASKIL, G. H. WHITING u. W. E. S. TURNER, l. c., S. 103.

Tabelle 6

Einwaage: 0,5004 g CaCO_3 + 0,6006 g SiO_2 . [Cu-Rohr]

Nr.	t°	p mm	Einstelldauer in Stunden	Davon kon- stant	Bemerkungen	CO_2 -Abbau	
						in cm^3	in % insges.
1	415	17	24	18			
	488	114	144	24			
2	533	372	384	60			
	540	409	264	72			
3	604	750	360	64	Druck abgezogen, die etwas zusammengebackene pulverige Substanz neu verrieben	28,6	25,5
	488	64	72	48			
	531	91	168	72			
	541	110	96	24	Druck abgezogen, lockere Substanz neu verrieben	3,5	28,6
4	552	54	288	48			
	585	220	480	120	Druck abgezogen, Sub- stanz verrieben, bei 550° 273 mm CO_2 vorgelegt	5,9	38,0
	557	348	168	48	Druck abgezogen, Sub- stanz verrieben, bei 550° 140 mm CO_2 vorgelegt		
	565	195	144	24	Druck abgezogen, Sub- stanz verrieben, bei 550° 182 mm CO_2 vorgelegt		
	565	245	120	48			

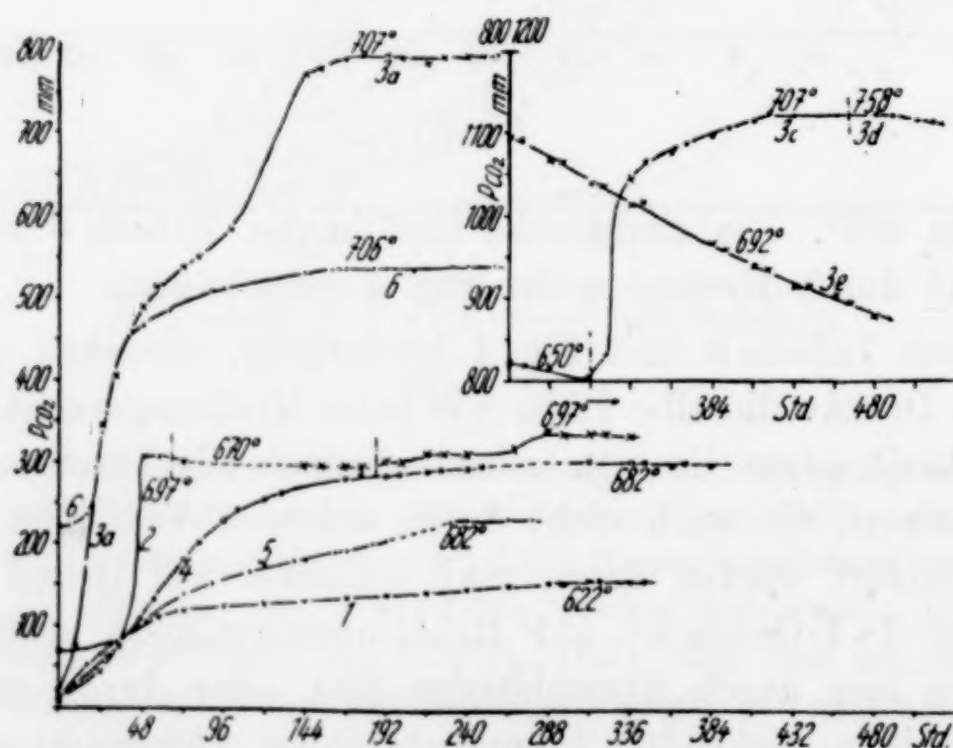


Fig. 6

Mischungsverhältnis 2:1. Einige Druckzeitkurven für dieses Mischungsverhältnis gibt die Fig. 6, die Numerierung entspricht der in Tabelle 7. Eingewogen waren 0,90 g CaCO_3 und 0,27 g SiO_2

in inniger Mischung. Die ersten Druckeinstellungen wurden wieder bei Temperaturen etwas oberhalb von 400° erhalten. Die End-einstellungen sind in der Tabelle 7 zusammengestellt.

Tabelle 7. [Cu-Rohr]

Nr.	t°	p mm	Einstelldauer in Stunden	Davon konst.	Bemerkungen	CO ₂ -Abbau				
						in cm ³	in % insges.			
1	442	30	42	24	Druck abgezogen, lockere Substanz neu verrieben	8,0	4,0			
	488	52	196	48						
	549	424	48	12						
	465	51	48	24						
	488	91	96	24						
	529	93	48	24	Druck abgezogen, Sub- stanz verrieben	1,5	4,7			
	580	66	64	48	Druck abgezogen, Sub- stanz verrieben	2,8	6,3			
	662	157	312	72						
	697	334	336	72				Druck abgezogen, Sub- stanz verrieben	6,3	9,2
	720	804	48	—				Druck abgezogen, Sub- stanz verrieben	17,6	19,0
705	933	24	—							
711	747	24	—							
707	794	269	72	Über Nacht trotz Tempe- raturerniedrigung Druck- anstieg						
620	820	16	—							
3b	650	806	48	—	Druckrückgang trotz Tem- peraturerhöhung					
3c	700	1127	105	—	Trotz Temperaturerhöhung Druckrückgang					
3d	758	1119	96	—						
3e	692	879	230	—	Druck abgezogen, lockere Substanz neu verrieben	23,6	29,5			
4	682	300	400	112	Druck abgezogen, Sub- stanz verrieben	9,3	34,5			
	703	259	288	24	Druck abgezogen, Sub- stanz verrieben	4,8	37,0			
	670	204	216	16	Substanz verrieben und 174 mm CO ₂ bei 680° vor- gelegt					
5	682	232	264	48						
6	706	540	334	192	Schlecht reversibel					
	682	532	96	—						

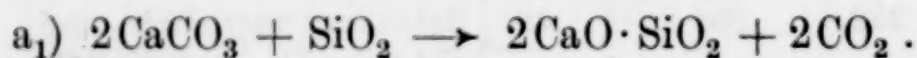
Diese Enddrucke, die auch durch offene Kreise in Fig. 4 eingezeichnet sind, erreichen wohl anfänglich dieselbe Höhe, wie bei den beiden anderen Mischungsverhältnissen, aber schon nach einem ungefähr 8%igen Umsatz des Quarzes bleiben die Drucke stark hinter diesen zurück, um dann während des weiteren Umsatzes der Kieselsäure von 10—80% sich um eine neue Kurve, der Kurve b,

Fig. 4, zu ordnen. Diese Kurve ist im großen und ganzen in diesem Umsetzungsbereich reproduzierbar. Auffällig ist jedoch, daß die Druckeinstellung bei $\sim 20\text{--}60\%$ SiO_2 -Umsatz zwischen $750\text{--}650^\circ$ zu keinen konstanten Endwerten führt, sondern daß der Druck bei etwa gleichen Temperaturen um gewisse Beträge um die Werte der Kurve *b* pendelt, derart, daß zuerst sich etwas höhere Drucke einstellen, dann eine gewisse CO_2 -Aufnahme auftritt, der ein erneuter Druckanstieg folgen kann. Dieses Verhalten geben auch die Kurven 3*a* bis 3*e*, Fig. 6 wieder.

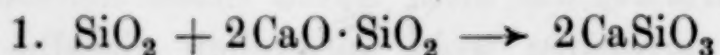
Während also beim Mischungsverhältnis 1:1 sich die Drucke der Kurve *a* reproduzierbar einstellen, werden beim Mischungsverhältnis 1 Carbonat zu 2 Kieselsäure nur bis zu einem 12% igen Umsatz des Carbonates diese Drucke ebenfalls beobachtet. Dann tritt jedoch eine geringeres, darauf stärkeres Absinken der Drucke ein. Beim Mischungsverhältnis 2 Carbonat zu 1 Kieselsäure werden dagegen nur anfänglich bis zu einem 4% igen Umsatz des Carbonates die Drucke der Kurve *a* beobachtet. Darauf folgt gleich ein stärkeres Absinken auf die Werte der Kurve *b*. Dies unterschiedliche Verhalten weist darauf hin, daß die sich bildenden Reaktionsprodukte bei der Einwirkung von SiO_2 auf CaCO_3 vom Mischungsverhältnis abhängig sein müssen. Wie noch gezeigt wird, tritt beim Mischungsverhältnis 1:1 und 1:2 Metasilikatbildung ein, während beim CaCO_3 -Überschuß (Mischungsverhältnis 2:1) wohl anfänglich auch bei $400\text{--}500^\circ$ eine geringe Metasilikatbildung sich ergibt, daß aber dann bei weiterem Umsatz nur $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ und $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ gebildet werden. Die direkte Bildung von $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ wird also unterbunden. Es kommt nicht mehr zur Ausbildung des Gleichgewichtes:



sondern die Einwirkung findet hauptsächlich statt nach:

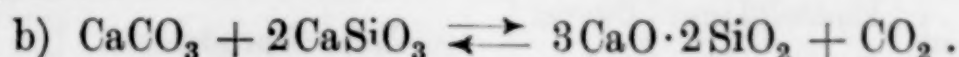


Da um 700° (in der Nähe des Umwandlungspunktes $\gamma - \beta$ $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, 675°) durch Reaktion der freien Kieselsäure mit dem instabilen Orthosilikat nach



sich wieder Metasilikat bildet, so macht ein starker Druckanstieg sich bemerkbar, weil sich die Drucke des Gleichgewichtes a) einstellen möchten. Da aber die Metasilikatbildung nach 1. sich nur sehr langsam vollzieht, so kommt es im großen und ganzen, wie die

nachfolgenden Versuche beweisen, nur zur Einstellung des folgenden Gleichgewichtes:



Die Einwirkung von CaSiO₃ auf CaCO₃

Als Ausgangsmaterial wurden 2 Metasilikate folgender Herstellung verwandt:

Substanz A: 6,004 g CaCO₃ und 3,604 g SiO₂ wurden 24 Stunden auf 700—800° erhitzt. Dabei war alle Kohlensäure entbunden. Nach Verreiben wurde die Substanz noch 48 Stunden bei 1000° und daran anschließend nach erneutem Verreiben weiter 6 Stunden bei 1300° getempert.

Substanz B: Da nach den Angaben von JANDER und HOFFMANN¹⁾ ein Gemisch von CaO und SiO₂ bei 6stündigem Erhitzen auf 1200° nur zu 85% aus Metasilikat besteht, so wurde um sicher ein 100%iges Metasilikat zu erhalten, die Substanz A noch 5 Tage lang bei 1300° unter täglich erneutem Verreiben getempert.

Zu dem ersten Versuch wurde ein äquivalentes Gemisch von 0,5003 g CaCO₃ und 0,5806 g CaSiO₃ (Darstellung B) in ein Kupferrohr eingewogen. Die erhaltenen Druckeinstellungen gibt die Tabelle 8.

Die Einstellung der Drucke erfolgt gleichmäßig, jedoch geht sie sehr langsam vonstatten und beansprucht im Mittel 300 bis 500 Stunden. Die Drucke, die auch durch offene Dreiecke in Fig. 4 eingezeichnet sind, sind bis etwa 30% Carbonatumsatz reproduzierbar und nehmen dann im Umsetzungsbereich von ~ 30 bis ~ 65% ab (vgl. das punktierte Gebiet zwischen den Kurven b und c). Die Drucke der Kurve b müssen wir also dem Gleichgewicht



zuordnen, um so mehr, da auch in diesem Temperaturgebiet, 830—615°, 2CaO·SiO₂ mit CO₂ reagiert, wenn auch unterhalb 750° nur sehr langsam, bis sich die Drucke der Kurve c einstellen (vgl. S. 203).

Da im weiteren Verlauf des Versuches (vgl. Tabelle 8) auch bei einem CO₂-Abbau über 50% (—65%) noch Drucke beobachtet werden, die höher liegen als die der Kurve c, so muß dann die Reaktion gemäß dem instabilen Gleichgewicht

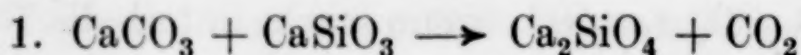


¹⁾ W. JANDER u. E. HOFFMANN, l. c., S. 211.

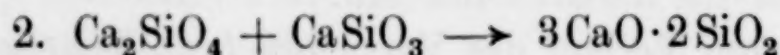
Tabelle 8. [Cu-Rohr]

t°	p mm	Einstelldauer in Stunden	Davon konst.	Bemerkungen	CO ₂ -Abbau	
					in cm ³	in % insges.
374	32	96	23			
576	105	144	30			
678	233	264	49			
822	513	120	—	Druck abgezogen, pulve- rige Substanz verrieben	12	10,7
690	443	528	24	Druck abgezogen, Sub- stanz verrieben bei 690°		
				334 mm CO ₂ vorgelegt		
702	586	312	60	Druck abgezogen, Sub- stanz neu verrieben	16	25
618	137	576	168			
669	301	576	72			
682	334	268	96			
686	368	792	336			
702	474	432	144			
734	517	192	—			
670	517	48	48	Nicht reversibel, Druck ab- gezogen, Substanz verrieben	13,0	36,6
672	58	120	24			
738	354	744	72	Druck abgezogen, Sub- stanz verrieben, bei 650°		
				134 mm CO ₂ vorgelegt	8,4	44,0
670	192	192	40	Druck abgezogen, verrie- ben, bei 635° 154 mm vor- gelegt		
690	246	264	40	Druck abgezogen, Sub- stanz verrieben	3,5	47,2
750	281	528	48	Druck abgezogen, verrieben	5,2	51,8
529	21	48	24			
685	125	288	24			
760	420	430	—	Druck abgezogen, Sub- stanz verrieben	8,4	59,3
790	299	456	—	Druck abgezogen, Sub- stanz verrieben, bei 790°		
				310 mm CO ₂ vorgelegt	5,9	64,5
793	348	96	24			

erfolgen. Die Einstellung des Gleichgewichtes b) muß also durch die Überlagerung der beiden Reaktionen



und



vor sich gehen. Dafür spricht auch die geringe Reaktionsgeschwindigkeit und die von den anderen Autoren (vgl. S. 198) beobachtete primäre Orthosilikatbildung.

Die mit denselben Substanzen aber an einem Molverhältnis $2\text{CaSiO}_3 + 1\text{CaCO}_3$ erhaltenen Drucke gibt die folgende Tabelle 9. Diese Drucke sind auch als ausgefüllte Dreiecke in der Fig. 4 und 8 eingezeichnet.

Tabelle 9
0,7742 g CaSiO_3 und 0,3336 g CaCO_3 (Nickelrohr)

t°	p mm	Einstelldauer in Stunden	Davon konst.	Bemerkungen	CO_2 -Abbau	
					in cm^3	in % insges.
307	6	15	—	Druck abgezogen	0,8	1,1
398	26	48	15			
422	16	200	180			
503	30	336	48			
579	54	144	24			
658	139	552	96			
720	241	216	98			
772	463	528	48	Druck abgezogen, pulverige Substanz verrieben	15,1	21,3
795	505	120	24			
475	8	24	15			
617	11	24	15			
688	20	48	24			
820	189	4	—			
808	168	15	—			
751	63	24	15			

Im weiteren Verlauf des Versuches wurden noch bis $\sim 65^\circ$ CO_2 -Entzug die sich schnell einstellenden Drucke der CaCO_3 -Dissoziation beobachtet, mit weiterem Umsatz tritt jedoch ein stärkerer Abfall ein. Dagegen schließen sich die anfänglich erhaltenen Drucke der Kurve *b*, Fig. 4 an, um jedoch bei höheren Temperaturen immer mehr hinter dieser Kurve zurückzubleiben, bis schließlich bei 795° nur ein Druck von 505 mm erreicht wird. Nach CO_2 -Entzug stellen sich dann Drucke der CaCO_3 -Dissoziation ein, obgleich erst 22% des Carbonats und der entsprechende Teil CaSiO_3 verbraucht sind.

Dieses von dem Gemisch 1 CaCO_3 :1 CaSiO_3 abweichende Verhalten dürfte dadurch bedingt sein, daß eine gewisse Mischkristall- bzw. Verbindungsbildung von CaCO_3 mit dem sich primär bildenden $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (vgl. S. 202) vorliegt, die ein Teil des Carbonates dem weiteren Angriff des Metasilikats entzieht.

Zur Kontrolle sind dann noch die an einem Gemisch $\text{SiO}_2/\text{CaSiO}_3/3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ sich einstellenden Reaktionsdrucke bestimmt. Dieses Gemisch wurde durch unvollständigen Umsatz von $\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2$ bei 1300° erhalten, Substanz *A*, S. 213. Die mit steigender Temperatur bei Gegenwart von P_2O_5 erhaltenen Drucke gibt die Tabelle 10 und die ausgefüllten Quadrate der Fig. 4.

Die Drucke stellen sich auffallend schnell ein, im Mittel innerhalb 100—200 Stunden. Das eingeführte P_2O_5 wies kaum irgendwelche Spuren von absorbiertem Wasser auf, d. h. also, daß das

Tabelle 10
0,5806 g Substanz A + 0,5003 g CaCO₃

t°	p mm	Einstelldauer in Stunden	Davon konst.	Bemerkungen	CO ₂ -Abbau	
					in cm ³	in % insges.
315	15	72	25			
375	58	95	22			
453	91	72	24			
514	107	48	24			
537	135	120	—	Druck abgezogen, Substanz verrieben	2,4	2
539	405	168	57	Druck abgezogen, Substanz verrieben	10	12
555	463	282	24	Druck abgezogen, Substanz verrieben	10,8	22
500	97	41	9			
543	119	57	24			
579	187	240	30			
>750	1496	24	—	Druck abgezogen	66	80
619	183	96	24			
724	410	288	72	Druck abgezogen, Substanz neu verrieben 100 mm CO ₂ bei 515° vorgelegt	10	90
615	120	48	24			

eingeebene Gemisch beim Verreiben nur Spuren von Feuchtigkeit angezogen hat. Während die zuerst oberhalb 500° erhaltenen Drucke stark hinter denen der Einwirkung von Kieselsäure auf Calciumcarbonat 1:1 zurückbleiben, ergaben sich nach erneutem Verreiben jedoch zweimal Druckeinstellungen, die der Einwirkung von SiO₂, die hier in Form von Cristobalit¹⁾ vorliegt, auf CaCO₃ entsprechen. Cristobalit liefert also hier fast dieselben Reaktionsdrucke wie Quarz. Dann nach 22%igem Umsatz des Carbonats bleiben die Drucke wieder erheblich hinter denen der Kurve a, Fig. 4 zurück und erreichen bei weiterem Umsatz die Werte der Kurve b. Dies Verhalten steht somit in Übereinstimmung mit den bisher erhaltenen Ergebnissen.

Die CO₂-Aufnahme durch 3CaO·2SiO₂

1 g eines bei 1300° hergestellten 3CaO·2SiO₂ wurde in ein Kupferrohr eingewogen, auf 835° angeheizt und da sich kein Wasserdampfdruck in 8 Stunden einstellte, so wurde ein CO₂-Druck von 787 mm vorgelegt. Die nun bei 825, 915 und 803° einsetzende CO₂-Aufnahme, Abgabe und Wiederaufnahme (Enddrucke 442, 712 und 423 mm) entspricht ganz dem Verhalten von 2CaOSiO₂ gegen CO₂ und CaCO₃. Die CO₂-Aufnahmen entsprechen etwa den Kurven 3

¹⁾ Vgl. K. HILD u. G. TRÖMEL, l. c., S. 333.

und 4, Fig. 2. Die Substanz stellt also kein 100%iges $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ dar. Bei weiterer CO_2 -Einwirkung werden jedoch höhere Enddrucke erhalten, die der Umsetzung des $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ zugehören. Die Substanz, die jetzt etwa 12% gebildetes Carbonat enthielt, wurde verrieben und bei Gegenwart von P_2O_5 auf 645° angeheizt. Innerhalb 24 Stunden stellte sich ein konstanter Druck von 41 mm ein. Darauf wurde ein CO_2 -Druck von 407 mm vorgelegt. Die nun einsetzende CO_2 -Absorption gibt die Kurve a_1 der Fig. 7. Nach ~ 600 Stunden

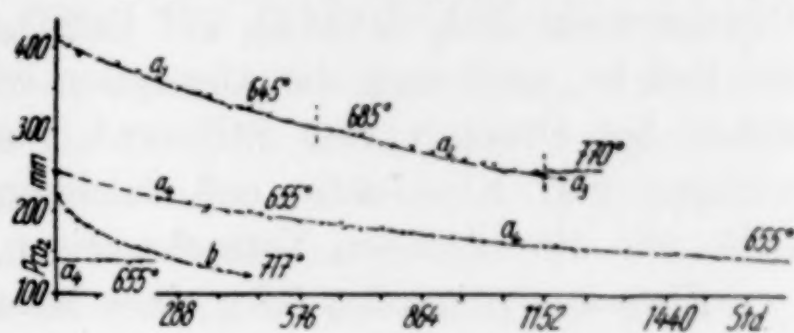


Fig. 7

wurde die Temperatur auf 685° erhöht, die CO_2 -Aufnahme schreitet weiter fort (vgl. Kurve a_2). Nach weiteren 550 Stunden, nachdem der Druck bis auf 243 mm abgesunken war, wurde die Temperatur abermals erhöht, auf 770° . Der Druck steigt auf 252 mm an und bleibt hier 80 Stunden konstant (vgl. Kurve a_3 , Fig. 7). Als die Temperatur daraufhin wieder auf 655° erniedrigt wurde, setzte die langsame CO_2 -Aufnahme wieder ein, die nach 1628 Stunden bei 139 mm konstant wurde. Diese Konstanz wurde 192 Stunden überprüft; vgl. Kurve a_4 , Fig. 7. Die Carbonatbildung beträgt jetzt $\sim 20\%$. Der Restdruck wurde abgezogen, mit steigender Temperatur stellen sich die folgenden Drucke ein:

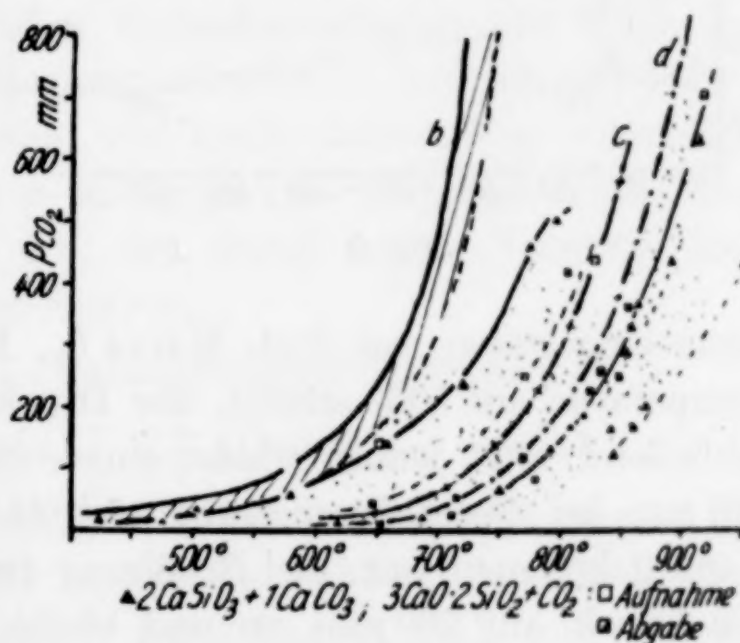


Fig. 8

t°	655	715	770	855	834	826
p mm	9	52	119	364	257	288

Diese Drucke stimmen, wie die Quadrate in Fig. 8 zeigen, noch mit den Dissoziationsdrucken des reinen CaCO_3 überein, während die Enddrucke der CO_2 -Aufnahme oberhalb der Kurve c liegen und sich der Kurve b nähern. Die hier beobachteten Verhältnisse entsprechen also (unter Berücksichtigung der unvollständigen Homogenisierung) den beim Umsatz von 2CaSiO_3 mit 1CaCO_3 beobachteten.

Die CO_2 -Aufnahme durch CaSiO_3

Da in dem System CaO-SiO_2 ein kieselsäurereicheres Silikat als das Metasilikat nicht bekannt ist, so ist es durchaus möglich, daß bei der Einwirkung von Kieselsäure auf Calciumcarbonat, im Gegensatz zu ihrer Einwirkung auf die Alkalicarbonat, sich ein stabiles Gleichgewicht $\text{SiO}_2 + \text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaSiO}_3 + \text{CO}_2$ einstellt. Wenn das der Fall ist, muß auch die Absorption der Kohlensäure durch Metasilikat bei Drucken zum Stillstand kommen, die denen der Einwirkung von Kieselsäure auf Calciumcarbonat entsprechen. Das trifft, wie die folgenden Versuche zeigen, zu.

Eingewogen wurden 0,8 g eines Metasilikates der Darstellung B und bei 340° durch Abpumpen geringer Feuchtigkeitsdrucke getrocknet. Daraufhin wurde ein CO_2 -Druck von 647 mm vorgelegt.

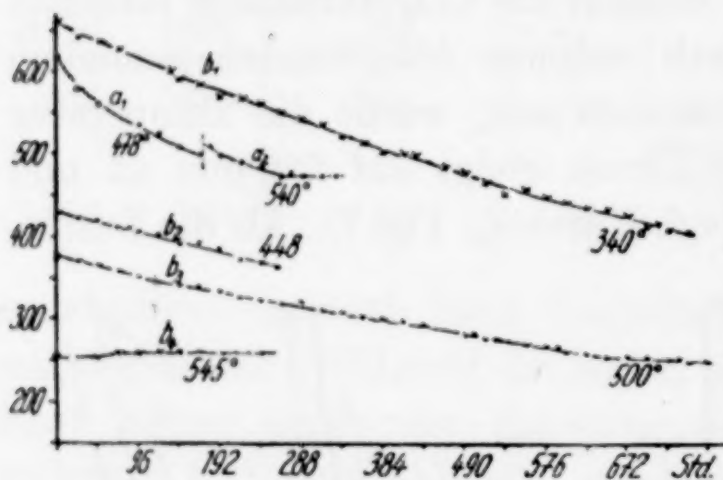


Fig. 9

Die einsetzende Absorption zeigt die Kurve b_1 , Fig. 9. Da nach 1 Monat die Absorption bei dieser Temperatur noch nicht zum Stillstand gekommen war, wurde die Temperatur auf 448° erhöht, der Druck steigt von 408 mm auf 428 mm an und fällt im Verlauf von 10 Tagen auf 368 mm ohne daß Kon-

stanz eingetreten war (vgl. Kurve b_2 , Fig. 9). Daraufhin wurde die Temperatur auf 500° erhöht, der Druck steigt auf 375 mm an. Anschließend setzt jedoch wieder eine erneute Absorption ein, die mit 246 mm bei dieser Temperatur nach 31 Tagen noch nicht zum Stillstand gekommen war. Bei Erhöhung der Temperatur auf 545° steigt der Druck auf 260 mm an und bleibt dann 240 Stunden konstant.

Wie die Eintragung dieses Enddruckes in Fig. 4 zeigt, bleibt er noch hinter der Kurve a zurück. Dies war ja auch bei den höheren Umsetzungsgraden der $\text{CaCO}_3\text{-SiO}_2$ -Gemische 1 : 1 und 1 : 2 der Fall. Die aufgenommenen CO_2 -Mengen betrugen $8,5 \text{ cm}^3$ $0^\circ/760 \text{ mm}$, das entspricht einer 5,5%igen Umsetzung nach $\text{CaSiO}_3 + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2$.

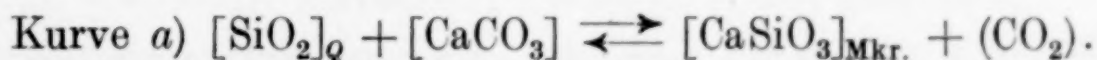
In einem zweiten Versuch wurde noch die CO_2 -Absorption an 2 g des nach A hergestellten Metasilikates (vgl. S. 213), das also noch freie SiO_2 enthält, durchgeführt. Nach Anheizen auf 375° wurden die geringen sich einstellenden Wasserdampfdrucke entfernt

und dann ein CO_2 -Druck von 1093 mm vorgelegt. Innerhalb 24 Stunden fand **keine** Aufnahme statt, auch nicht als die Temperatur auf 300° erniedrigt wurde. Daraufhin wurde der CO_2 -Druck abgezogen und ein geringerer von 680 mm bei 300° vorgelegt. Innerhalb 72 Stunden fand wiederum keine CO_2 -Aufnahme statt, auch nicht als die Temperatur auf 230, 180 und 145° erniedrigt worden war. Die Überprüfung dauerte jedesmal 48–72 Stunden. Daraufhin wurde erneut evakuiert und die Temperatur auf 478° erhöht, und ein Druck von 619 mm vorgelegt. Jetzt setzte eine CO_2 -Absorption ein, die durch die Kurve a_1 der Fig. 9 wiedergegeben wird. Da nach 8 Tagen noch keine EndEinstellung mit 498 mm erreicht worden war, wurde die Temperatur auf 540° erhöht, um zu einer raschen EndEinstellung zu gelangen, die nach Ansteigen des Druckes auf 507 mm sich dann bei 472 mm ergibt (vgl. Kurve a_2). Dieser Endwert erreicht also dieselbe Höhe wie sie beim Umsatz von Kieselsäure mit Calciumcarbonat anfangs beobachtet wird (vgl. Fig. 4).

Das p - t -Diagramm

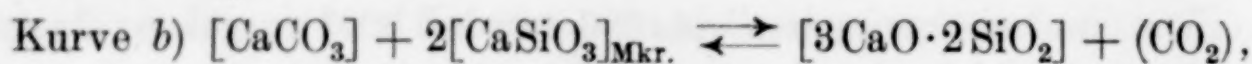
Auf Grund der vorstehenden Versuchsergebnisse und unter Berücksichtigung der von den eingangs erwähnten Autoren auf mikroskopischem, röntgenographischem und analytischem Wege erhaltenen Befunde ist im folgenden das p - t -Diagramm des Systems $\text{CaO-SiO}_2\text{-CO}_2$ aufgestellt. Die Fig. 10 gibt den durch unsere Versuche festgelegten Verlauf der 4-Phasen-Kurven.

Demnach sind folgende 4-Phasengleichgewichte stabil:



Die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung und damit der Metasilikatbildung wird durch bestimmte Faktoren, deren Einfluß noch nicht geklärt ist, bestimmt. Da $\beta\text{-CaSiO}_3$ SiO_2 unter Mischkristallbildung aufnimmt, so entsteht bei der Umsetzung der gesättigte Mischkristall. Infolgedessen sind die Drucke reproduzierbar. Daß die Drucke der Kurve a) Gleichgewichtswerte sind, ergibt sich auch daraus, daß CaSiO_3 mit CO_2 im Gebiet A bis zur Einstellung dieser Drucke reagiert. Bei höheren Umsetzungsgraden bleiben die Drucke jedoch zurück, vor allem beim Mischungsverhältnis $\text{CaCO}_3 : 2\text{SiO}_2$. Worauf diese Abnahme zurückzuführen ist, ist nicht klar ersichtlich. Jedenfalls wird die primäre Orthosilikatbildung bei der Einwirkung von SiO_2 auf CaCO_3 , die auch bei tiefen Temperaturen vorliegt, wie die eigenen und die röntgenographischen und optischen

Untersuchungen von EHRENBURG und WEYER zeigen, mitsprechen. Beim Mischungsverhältnis 1:2 verursacht sie die Einstellung des neuen Gleichgewichts der



wie die Reaktionsdrucke der Gemische von CaCO_3 mit CaSiO_3 1:1 und 1:2 erweisen. $\beta\text{-CaSiO}_3$ reagiert hier in Form des an CaO ($3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$) gesättigten Mischkristalls. Auch scheint eine gegenseitige Mischkristallbildung in bestimmten Grenzen von $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ und CaCO_3 vorzuliegen. Beim Gemisch 1 CaCO_3 :1 CaSiO_3 sind die Drucke der Kurve $b)$ bis etwa 30% Carbonatumsatz reproduzierbar und sinken dann ab (vgl. das schraffierte Gebiet), da jetzt die

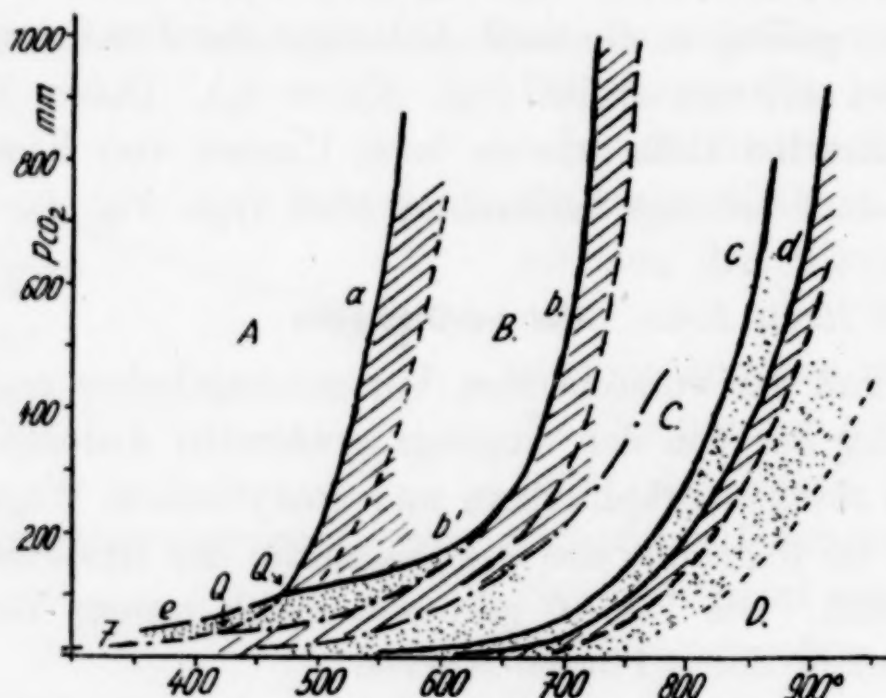


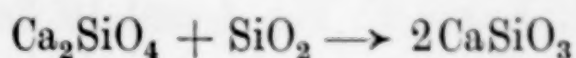
Fig. 10

Reaktion dem instabilen Gleichgewicht $[\text{CaCO}_3] + [\text{CaSiO}_3] \rightleftharpoons [2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2] + (\text{CO}_2)$ folgt. Beim Mischungsverhältnis 2:1 tritt ein Absinken schon nach geringerem Umsatz bis unterhalb der Kurve d ein. Auf Grund der langsamen Reaktionsgeschwindigkeit und der erwähnten primären Orthosilikatbildung muß die Einstellung des Gleichgewichtes $b)$ durch die Überlagerung der beiden folgenden Reaktionen sich vollziehen:

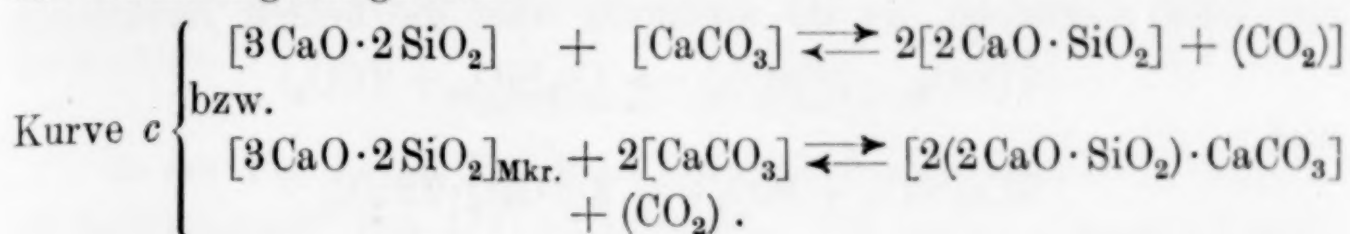
1. $\text{CaCO}_3 + \text{CaSiO}_3 \rightarrow \text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{CO}_2$
2. $\text{CaSiO}_3 + \text{Ca}_2\text{SiO}_4 \rightarrow 3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2.$

Daß sich $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ bildet, ergibt sich daraus, daß auch die CO_2 -Absorption dieser Verbindung bei Werten dieses Gleichgewichtes halt macht, während bei der CO_2 -Aufnahme durch das Orthosilikat die Drucke bis zu den Werten der Kurve c absinken. Ferner be-

weist das Umsetzungsverhalten des Gemisches $\text{SiO}_2:2\text{CaCO}_3$ im Temperaturbereich $675\text{--}750^\circ$ das Stattfinden der Reaktion



und, da nach JANDER und HOFFMANN bei höheren Temperaturen die Metasilikatbildung aus dem Orthosilikat über das $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ erfolgt, somit auch die Bildung dieser Verbindung und ihre Beteiligung am Gleichgewicht der Kurve *b*. Im Feld *C* ist also $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ neben CaCO_3 stabil. Dementsprechend gibt die Kurve *c* das 4-Phasengleichgewicht



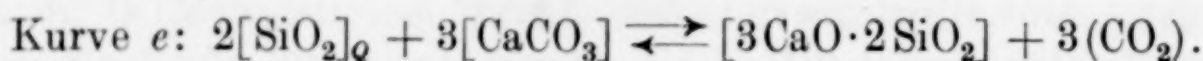
Infolge der Mischkristall- bzw. Verbindungsbildung von $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ und $2\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$ mit CaCO_3 (im letzteren Falle die Spurritbildung) sind die Umsetzungsdrucke vom Mischungsverhältnis der Bodenkörperphasen abhängig, sie nehmen mit steigendem Umsatz ab, bis unterhalb der 3-Phasenkurve *d*, der Carbonatdissoziation, die infolge der Ausbildung einer Phase variabler Zusammensetzung auch nicht streng monovariant ist (vgl. das schraffierte Gebiet). Falls es zu einer Spurritbildung kommt, kann diese nur in einem ganz geringen Druck- und Temperaturbereich in der Nähe der Kurve *d* stabil sein. Durch diese Mischkristallbildung ist die Realisierbarkeit eines Quintupelpunktes mit folgenden 5 Phasen denkbar: $[3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2]_{\text{Mkr.}}$, $[\text{CaCO}_3]$, $[\text{Ca}_2\text{SiO}_4]$, $[(2\text{Ca}_2\text{SiO}_4\cdot \text{CaCO}_3)]$, $[\text{CaO}]$ und (CO_2) .

Bei tieferen Temperaturen schneidet die Kurve *b* die Kurve *a*. Das beweist die Existenz eines Quintupelpunktes. Die Lage dieses Quintupelpunktes ist nicht ganz eindeutig bestimmbar, da einmal an den Gleichgewichten a) und b) gesättigte Mischkristalle beteiligt sind, und zum andern weil nicht angegeben werden kann, in welchem Maße im Temperaturbereich $400\text{--}600^\circ$ die Bildung des stabilen $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ erfolgt. Auch das röntgenographische Identifizierungsverfahren dürfte hier zu unempfindlich sein, weil bei den hier vorliegenden Korndimensionen die Anwesenheit beachtlicher Mengen der entstehenden Verbindung erforderlich ist¹⁾. Die zwischen 300 und 650° erhaltenen Umsetzungsdrucke des Metasilikats dürften daher dem instabilen Meta-Orthosilikatgleichgewicht zugehören, um so mehr,

¹⁾ Vgl. hierzu Anmerkung 6, S. 198.

als die Umsetzung des unvollständig gebildeten $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (das also neben SiO_2 schon $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ enthält, Tabelle 10, S. 216) etwas höhere Drucke, vgl. Kurve b' , Fig. 4 und 10 liefert.

In dem stabilen Quintupelpunkt Q sind also folgende 5 Phasen koexistent: $[\text{SiO}_2]_Q$, $[\text{CaCO}_3]$, $[\text{CaSiO}_3]_{\text{Mkr.}}$, $[3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2]$ und (CO_2) . Seine Koordinaten sind etwa $t = 470^\circ$, $p = 100$ mm. In ihm mündet noch eine dritte stabile 4-Phasenkurve,



Die Einstellung dieses Gleichgewichts wird bei tieferen Temperaturen nur schwer erfolgen, da sie wiederum über die beiden Reaktionen

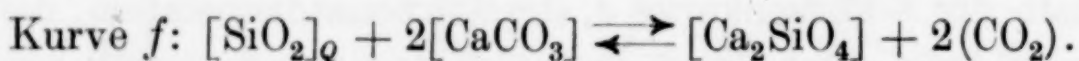


und



erfolgen muß.

Der Schnittpunkt Q' entspricht daher dem instabilen Quintupelpunkt mit $[\text{SiO}_2]_Q$, $[\text{CaSiO}_3]_{\text{Mkr.}}$, $[\text{CaCO}_3]$, $[\text{Ca}_2\text{SiO}_4]$ und (CO_2) , die dritte einmündende 4-Phasenkurve f der instabilen Orthosilikatbildung nach



Die Koordinaten von Q' sind etwa $t = 425^\circ$, $p = 40$ mm.

Für diesen Verlauf des p - t -Diagrammes sprechen auch die kalorimetrisch erhaltenen Bildungswärmen von CaCO_3 , CaSiO_3 und Ca_2SiO_4 .

Das vorliegende p - t -Diagramm gibt nun auch die experimentellen Grundlagen für die bei der Kontakt- und Regionalmetamorphose von Kalksteinen auftretenden Umwandlungen. Während der Gesteinsmetamorphose herrscht zwar naturgemäß in den meisten Fällen ein ganz bestimmter CO_2 -Partialdruck, jedoch werden infolge der langsamen Reaktionsgeschwindigkeit unter Einfluß der teilweise nur zeitweilig wirkenden metamorphosierenden Faktoren die Umwandlungen nur unvollkommen vor sich gehen. Es kommt daher nach NIGGLI¹⁾ zur Ausbildung von 3-Phasenkomplexen, die er, je nachdem welche der 3 Komponenten SiO_2 , Silikat oder Carbonat überwiegt, als Quarzite, Kalksilikatgesteine oder Marmore bezeichnet. Das Metasilikat findet sich in Form des Wollastonits, Augits oder der Hornblende. Das Orthosilikat ist selbständig nicht bekannt, tritt aber in Monticellit auf oder bildet, bei Anwesenheit von Al_2O_3 , mit Anorthit den Granat. Für die Bewertung der Wollastonitbildung

¹⁾ P. NIGGLI, Tscherm. Minerl. Mittl. 31 (1912), 477.

auf Grund der theoretischen 4-Phasenlinie $\text{SiO}_2 + \text{CaCO}_3 = \text{CaSiO}_3 + \text{CO}_2$, wie sie von GOLDSCHMIDT¹⁾ durchgeführt ist, ist noch zu beachten, daß die Einstellung des Gleichgewichtes Kurve *a* vom Mischungsverhältnis Carbonat-Quarz abhängig ist und weiter durch katalysierende Agenzien beeinflussbar sein muß. Infolgedessen kann die Wollastonitbildung nur einen ungefähren Anhalt über die Temperaturen geben, die wirklich vorgelegen haben. Die obere Grenze der Stabilität des Wollastonits gibt die Kurve *b*, für $p_{\text{CO}_2} = 1$ Atm. ist sie also nur $\sim 725^\circ$. Aber auch hier ist sie wieder abhängig vom Mischungsverhältnis der Komponenten und der Natur des Reaktionsproduktes.

Thermochemie der Reaktionen

In der Fig. 11 ist für die 4 Gleichgewichtskurven *a—d* $\log p_{\text{atm.}}$ in Abhängigkeit von $1/T$ aufgetragen. Für einen gewissen Tempe-

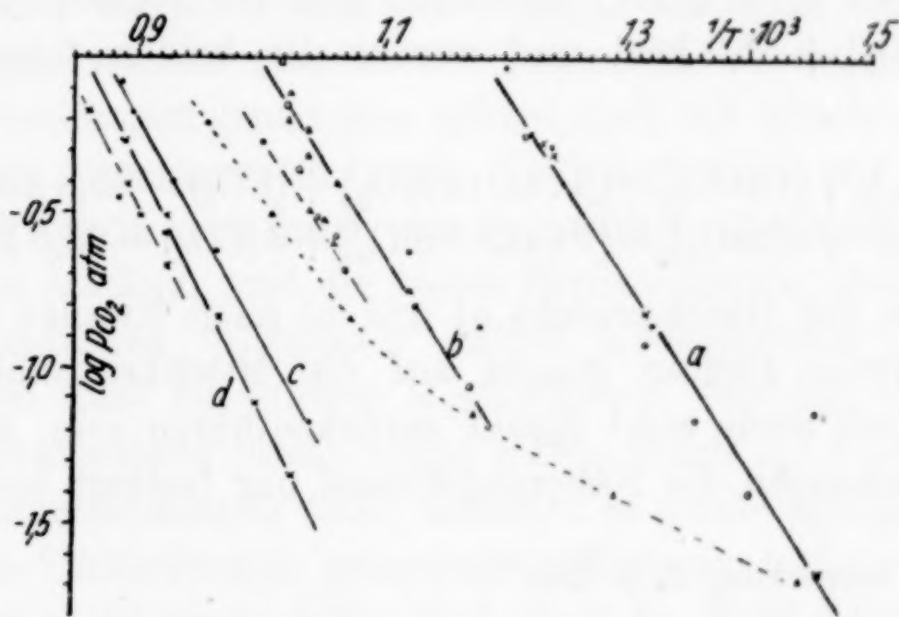


Fig. 11

raturbereich liegen die Punkte auf Geraden, aus deren Neigungswinkel sich folgende Wärmetönungen berechnen lassen:

- | | | | |
|----|------------|-------------------|-----------|
| a) | 28,0 kcal, | Temperaturbereich | 415—560° |
| b) | 28,5 „ | „ | 600—700° |
| c) | 32,5 „ | „ | 685—850° |
| d) | 36,0 „ | „ | 700—890°. |

Die Dissoziationswärme des CaCO_3 beträgt nach ROTH und CHALL²⁾ 42,5 kcal. Unter Zugrundelegung der Dissoziationsdrucke der Kurve *d* würde sich somit daraus eine konv. chem. Konstante $i_{\text{CO}_2} = 2,8$ berechnen. Mit dieser Konstanten errechnen sich dann

¹⁾ V. M. GOLDSCHMIDT, l. c.

²⁾ Vgl. L. B. R. Sch. Phys. Chem. Tabellen u. Erg.-Bd. I u. II.

nach der NERNST'schen Näherungsformel für die Gleichgewichte a), b) und c) folgende Wärmetönungen, Q_{20° .

a) $30,2 \pm 0,3$ kcal, b) $37,3 \pm 0,7$ kcal, c) $41,6 \pm 0,8$ kcal.

Nach ROTH und TROITSCH¹⁾ beträgt die Wärmetönung $[\text{CaO}] + [\text{SiO}_2]_q = [\text{CaSiO}_3]_\varphi + 20,85$ kcal, φ -Wollastonit \rightarrow β -Wollastonit 1,26 kcal nach WAGNER¹⁾, insgesamt also 22,1 kcal. TSCHERNOBAJEV und WOLOGDINE¹⁾ geben für $2[\text{CaO}] + [\text{SiO}_2] = [2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2] + 28,4$ kcal. Danach erhält man für:

1. $[\text{SiO}_2]_q + [\text{CaCO}_3] = [\text{CaSiO}_3]_\beta + (\text{CO}_2) - 20,4$ kcal/Mol CO_2 .
2. $[\text{SiO}_2]_q + 2[\text{CaCO}_3] = [2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2] + 2\text{CO}_2 - 28,3$ kcal/Mol CO_2
3. $[\text{CaSiO}_3]_\beta + [\text{CaCO}_3] = [2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2] + \text{CO}_2 - 36,2$ kcal/Mol CO_2

Über die Bildungswärme des $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ ist nichts bekannt. Auf Grund der nach NERNST errechneten Wärmetönung für das Gleichgewicht c) 41,6 kcal errechnen sich für $3[\text{CaO}] + 2[\text{SiO}_2]_q = [3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2] + 55,9$ kcal und daraus die beiden folgenden Gleichungen:

4. $2[\text{CaSiO}_3]_\beta + [\text{CaCO}_3] = [3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2] + (\text{CO}_2) - 30,8$ kcal/Mol CO_2
5. $3[\text{CaCO}_3] + 2[\text{SiO}_2]_q = [3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2] + 3(\text{CO}_2) - 23,5$ kcal/Mol CO_2

Die für das Gleichgewicht a) und b) nach NERNST errechneten höheren Werte dürften einmal auf die Mischkristallbildung zum andern jedoch auch wohl darauf zurückzuführen sein, daß bei den Silikatumsetzungen die Näherungsformel nur bedingt brauchbar ist.

¹⁾ Vgl. Anmerkung 2, S. 223.

Breslau, Institut für Chemische Technologie der Technischen Hochschule und Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. August 1936.